

Die Anwendung der Kramers-Kronig-Analyse zur Bestimmung der optischen Konstanten eines dünnen Platinoxid-Oberflächenfilms

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Chem.
Klaus-Dieter Naegele
aus Großballhausen/Thüringen

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533913_0014

Die Anwendung der Kramers-Kronig-Analyse zur Bestimmung der optischen Konstanten eines dünnen Platinoxid-Oberflächenfilms

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Chem.
Klaus-Dieter Naegele
aus Großballhausen/Thüringen

Eingereicht am : 13.11.1974

Tag der mündlichen Prüfung: 20.1.1975



1.Berichterstatter: Prof. Dr. W.J. PLIETH

2.Berichterstatter: Prof. Dr. K.J. VETTER

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Einleitung.	7
2. Die Ermittlung der Parameter einer Zwischenschicht.	12
2.1. Ellipsometrische Gleichungen zur Ermittlung der Parameter der Zwischenschicht.	13
2.2. Reflexionsspektroskopische Gleichungen zur Ermittlung der Parameter der Zwischenschicht.	16
2.3. Die linearen Näherungsbeziehungen nach Drude.	18
2.4. Die Pliethsche Linearisierung der Drudeschen Näherungen.	20
3. Die Kramers-Kronig-Relation.	23
3.1. Komplexe Größen.	
3.2. Das Kausalitätsprinzip.	25
3.3. Eigenschaften von $\hat{\epsilon}(\hat{\omega})$.	29
3.4. Die Kramers-Kronig-Relation für $\hat{\epsilon}(\hat{\omega})$.	30
3.5. Das Blaschke Produkt.	36
3.6. Die Kramers-Kronig-Relationen und die Drudeschen Näherungen	41
3.7. Die Kramers-Kronig-Relationen für $\ln(\hat{f}_{123}/\hat{f}_{13})$	44
4. Das elektrochemische und das optische Verhalten des Systems Pt/PtO/Elektrolyt ---- eine Literaturübersicht.	48

4.1.	Die Pt/O ₂ -Elektrode (Sauerstoffelektrode).	50
4.2.	Experimentelle Werte des Normalpotentials der Sauerstoffelektrode.	51
4.3.	Die Oxidtheorie.	52
4.4.	Die experimentelle Prüfung der Oxidtheo - rie.	53
4.5.	Die Peroxidtheorie.	54
4.6.	Schichtbildung unter galvanostatischen Bedingungen.	55
4.7.	Potentiostatische Messungen.	59
4.7.1.	Dreiecksspannungsmessungen.	59
4.7.2.	Potentialsprungmessungen.	63
4.7.3.	Stationäre Messungen.	65
4.7.4.	Pulseinschaltmessungen.	67
4.8.	Die Mischpotentialtheorie.	68
4.9.	Die Adsorption von Ionen aus der Lösung.	69
4.9.1.	Ellipsometrische Messungen der Ionenad - sorption.	70
4.9.1.1.	Der Elektromodulationseffekt (Flektrore - flexionseffekt).	71
4.9.1.2.	Der Doppelschichteffekt.	72
4.9.1.3.	Ellipsometrische Messungen.	73
4.9.2.	Reflexionsspektroskopische Untersuchun - gen.	74
4.9.3.	Weitere Untersuchungen über Adsorption von Na ⁺ , SO ₄ ²⁻ , HSO ₄ ⁻ .	75

4.10.	Die Adsorption von Wasser an Platin.	76
4.11.	Die optischen Konstanten des Platin-oxids/adsorbierter Sauerstoff.	79
4.12.	Die Natur der Sauerstoffschicht.	83
4.13.	Der Mechanismus der Schichtbildung.	87
4.13.1.	Der reversibel adsorbierte Sauerstoff.	88
4.13.2.	Der High-Field Mechanismus.	89
4.13.3.	Der Mechanismus der Platinoxidbildung.	90
4.14.	Die Reduktion der Oxidschicht.	92
5.	Numerische Auswertung.	94
5.1.	Die Behandlung der Meßwerte.	94
5.2.	Die numerische Ermittlung von ϵ_2^i und ϵ_2^r .	95
5.3.	Das tail-fitting Problem.	97
5.3.1.	Der Bereich $h\nu < 0.89$ eV.	98
5.3.2.	Der Bereich $h\nu > 6.19$ eV.	99
5.4.	Der Integrationsalgorithmus.	100
5.5.	Das Computerprogramm.	102
6.	Meßanordnung und Meßdurchführung.	104
6.1.	Die optische Meßanordnung.	105
6.2.	Die Meßküvette.	107
6.3.	Die elektrische Meßanordnung.	110
6.4.	Lösungen.	112
6.5.	Meßdurchführung.	113
7.	Experimentelle Ergebnisse.	115
8.	Ergebnisse der rechnerischen Auswertung.	118

9.	Diskussion.	137
9.1.	Die optischen Konstanten des Platin-oxids.	137
9.2.	Die Auswahl der Schichtdicke.	138
9.3.	Diskussion der Meßergebnisse.	145
10.	Zusammenfassung.	149
11.	Literaturverzeichnis.	152
12.	Anhang.	158

1. Einleitung.

In den letzten Jahren haben in einem immer stärkeren Maße ursprünglich nicht-elektrochemische Verfahren Anwendung auf elektrochemische Untersuchungen gefunden. Bedeutende Fortschritte sind vor allem bei optischen Untersuchungen von Elektrodenprozessen zu verzeichnen. Methoden wie Ellipsometrie und Reflex ionsspektroskopie sind heute nicht mehr aus der Elektrochemie wegzudenken. Die Fortschritte der elektronischen Meßtechnik haben hierbei in jüngster Zeit zu erstaunlich niederen Erfassungsgrenzen geführt, die es ermöglichen, viele Effekte sehr viel genauer auszumessen als das in den Anfängen möglich war. Dadurch wurde auch eine Neuinterpretierung der ersten frühen optischen Messungen notwendig. In jenen Messungen wurde oft am Rande der damaligen Erfassungsgrenzen gearbeitet, was mitunter recht spekulative Deutungen dieser Ergebnisse zur Folge hatte.

Der Auf- und Abbau dünner Schichten an der Metall/Elektrolyt - Phasengrenze ist ein Vorgang, der in der Elektrochemie von großem Interesse ist. Im allgemeinen wird die Bildung dieser Schicht durch Einführung eines Dreiphasen-Modelles beschrieben: Metall/Schicht/Elektrolyt. Hierbei wird das Metall (Index 3) durch eine Schicht semiinfiniten Dicke und der mathematisch komplexen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_3 = \epsilon'_3 - \epsilon''_3 \cdot i$, die Schicht (Index 2) durch die Schichtdicke d und der mathematisch komplexen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_2 = \epsilon'_2 - \epsilon''_2 \cdot i$ und

der Elektrolyt (Index 1) durch eine Schicht semiinfiniter Dicke und der mathematisch komplexen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_1 = \epsilon'$ (der Elektrolyt soll kein Licht absorbieren) beschrieben (eine mathematisch komplexe Größe soll in dieser Arbeit durch einen Zirkumflex $\hat{}$, ihr Realteil durch einen Strich $'$ und ihr Imaginärteil durch zwei Striche $''$ gekennzeichnet werden). Reine elektrochemische Messungen können zwar z.B. Informationen über Kinetik des Auf- und Abbaus der Schicht liefern, Informationen über Zusammensetzung und chemische Struktur der Schicht sind auf diese Art und Weise nur schwer erhältlich. Reflexionsmessungen an dieser Phasengrenzfläche können dagegen Informationen über die unbekannten Schichtparameter liefern. Bedingung hierfür ist, daß unser tatsächliches System durch ein solches Drei-Phasen-Modell hinreichend genau dargestellt wird. Für eine Vielzahl von Systemen entspricht dieses Modell auch der Wirklichkeit, aber es muß erwähnt werden, daß eine Reihe von Effekten, deren quantitative Erfassung erst durch die oben erwähnten modernen Meßmethoden ermöglicht wurde, die Einführung eines n-Phasen-Modells ($n \geq 3$) mit $3(n-2)$ unbekannten Parametern notwendig machen kann. Anisotropie der Schicht(en) kann zu einer weiteren Erhöhung der Anzahl der unbekannten Parameter führen.

Es ist deshalb notwendig, einer Messung das Maximum an möglichen Informationen zu entnehmen. Diese Möglichkeiten bieten die Kramers-Kronig-Relationen an, da sie es ermöglichen, unter bestimmten Umständen durch Messung eines unbekannten Parameters einen zweiten unbekannten Parameter

ter mitzubestimmen. Die hier vorliegende Arbeit stellt einen ersten Versuch dar, die theoretischen Grundlagen für eine solche optimale Meßwertausnutzung zu legen, indem ein Weg aufgezeichnet wird, wie unter bestimmten, genau definierten Bedingungen die drei Parameter ϵ_1, ϵ_2 und d einer isotropen Zwischenschicht (Index 2) mit Hilfe zweier Reflexionsmessungen bzw. einer Reflexionsmessung und einer Zusatzannahme bestimmt werden können.

Was sind Kramers-Kronig-Relationen?

Bekanntlich gibt es in der Physik und Chemie eine Vielzahl von Größen, deren physikalische Eigenschaften sich in der Form einer mathematisch komplexen Größe beschreiben lassen, z.B. die Dielektrizitätskonstante

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - \epsilon'' \cdot i$$

Die Schreibweise als mathematisch komplexe Größe bedingt, daß eine solche Größe nur dann vollständig bestimmt ist, wenn sowohl ihr Realteil als auch ihr Imaginärteil bekannt sind, d.h. zur vollständigen Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten $\hat{\epsilon}$ wird die Messung des Realteils ϵ' und des Imaginärteils ϵ'' notwendig sein. Im allgemeinen hängen Realteil und Imaginärteil einer komplexen Größe nicht voneinander ab, nur unter bestimmten Voraussetzungen, die später noch erläutert werden sollen, gibt es funktionale Zusammenhänge zwischen Real- und Imaginärteil einer mathematisch komplexen Größe; dieser funktionelle Zusammenhang wird dann durch eine Kramers-Kronig-Relation ausgedrückt.

Wenn nun aber Real- und Imaginärteil einer komplexen Größe wechselseitig voneinander abhängen, dann sollte zur vollständigen Bestimmung dieser komplexen Größe nur noch eine Messung notwendig sein, nämlich die des Real- oder die des Imaginärteils, je nachdem, welche Größe sich einfacher messen läßt.

Auf welche physikalischen Größen, die mathematisch komplex sind, lassen sich Kramers-Kronig-Relationen anwenden?

Es sind dies z.B. der Fresnelsche Reflexionskoeffizient $\hat{r}$, der Fresnelsche Transmissionskoeffizient $\hat{t}$, die Dielektrizitätskonstante ϵ und der Brechungskoeffizient $\hat{n}$. Es fällt auf, daß es sich bei diesen Größen ausschließlich um Proportionalitätsfaktoren (isotrope Verhältnisse) bzw. Tensoren (anisotrope Verhältnisse) handelt, nicht um variable komplexe Feldgrößen wie $\hat{H}$, $\hat{E}$, $\hat{B}$, $\hat{D}$ etc. Obige Liste ist bei weitem nicht vollständig, sie gilt auch nur mit Einschränkungen, so ist z.B. ϵ , das einem magnetischen Wechselfeld unterworfen ist, nicht transformierbar durch Kramers-Kronig-Relationen.

Die hier vorliegende Arbeit versucht zu zeigen, daß für ein System Metallelektrode/Elektrolyt, das durch anodische Potentialänderung umgewandelt wird in das System Metallelektrode/Sauerstoffschicht/Elektrolyt auch Kramers-Kronig-Relationen anwendbar sind. Es wurde hierbei das System

Pt/Pt-O/Elektrolyt gewählt. Dieses System beschäftigt schon seit der Jahrhundertwende die Elektrochemiker. Scheinen jüngste Arbeiten den Mechanismus des Auf- und Abbaus der Sauerstoffschicht aufgeklärt zu haben, so bestehen doch noch stark differierende Auffassungen über die Natur der gebildeten Sauerstoffschicht (Chemisorptionsschicht oder definiertes Oxid ?) . Da die Abhängigkeit der optischen Konstanten dieser Schicht von der Photonenenergie $h\nu$ bzw. der Wellenlänge λ eine wesentliche Hilfe bei der Zuordnung des Bindungscharakters sein kann, erschien die Ermittlung dieser Abhängigkeit als lohnendes Ziel einer solchen Untersuchung.

2. Die Ermittlung der Parameter einer Zwischen - schicht^(1,2).

Eine Zwischenschicht , erzeugt durch Adsorption von Molekülen , elektrochemische Oxidation oder Hydrierung , Modulation der Eigenschaften der Elektrodenoberfläche , o.ä. wird allgemein durch drei Parameter beschrieben , nämlich n , den Brechungsquotient , k , die Absorptionskonstante und d , die Schichtdicke. Wie anderswo gezeigt wird^(1,3) läßt sich monochromatisches Licht durch die drei^{+) Stokes-Parameter oder durch die drei Poincaré-Parameter darstellen, so daß die Messung dieser drei Größen bzw. deren Änderung beim Auftreten einer Zwischenschicht die Bestimmung der drei Schichtparameter ermöglichen sollte . In der konventionellen Ellipsometrie und bei der Reflexionsspektroskopie werden jeweils nur zwei optische Parameter bestimmt, so daß man gezwungen ist, zusätzliche Annahmen zu machen oder nicht-optische Messungen heranzuziehen , die Informationen über z.B. die Schichtdicke liefern. In jüngster Zeit wurde auch über eine Kombination von Ellipsometrie mit Reflexionsspektroskopie berichtet^(4,5,6,7) . Diese Methode erlaubt die Bestimmung von drei optischen Parametern.}

^{+) Eigentlich vier Parameter, der vierte hängt aber nur von den drei anderen Parametern ab.}

2.1. Ellipsometrische Gleichungen zur Ermittlung der Parameter der Zwischenschicht.

In der Ellipsometrie werden stets die Parameter Δ und $Q \equiv \tan \psi$ gemessen. Sie sind durch {1} und {2} definiert.

$$\{1\} \quad \tan \psi \equiv Q = \frac{a_{r,\parallel} / a_{r,\perp}}{a_{e,\parallel} / a_{e,\perp}}$$

$$\begin{aligned} \{2\} \quad &= (\phi_{r,\parallel} - \phi_{r,\perp}) - (\phi_{e,\parallel} - \phi_{e,\perp}) \\ &= (\phi_{r,\parallel} - \phi_{e,\parallel}) - (\phi_{r,\perp} - \phi_{e,\perp}) \end{aligned}$$

Q beschreibt die bei der Reflexion eintretende Änderung des Amplitudenverhältnisses $a_{\parallel}/a_{\perp}$ der parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Schwingungsamplituden a ,

Δ beschreibt die Änderung der Phasendifferenz $\phi_{\parallel} - \phi_{\perp}$ zwischen den Phasenwinkeln ϕ der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden elektrischen Feldkomponenten bei der Reflexion.

Vergleicht man dazu die Hauptbeziehung {3} für Ellipsometrie an einem Drei-Phasensystem, so kann man zeigen, daß man die drei Schichtparameter (Index 2) n_2, k_2, d durch alleinige Messung der ellipsometrischen Parameter Δ und ψ nicht ermitteln kann; es muß mit einer

unabhängigen dritten Messung oder zusätzlichen Annahmen einer der drei Parameter bestimmt werden.

$$\{3\} \quad \tan \psi \cdot e^{i\Delta} = \hat{r}_{123,||} / \hat{r}_{123,\perp}$$

mit

$$\{3a\} \quad \hat{r}_{123,||} = \frac{\hat{r}_{12,||} + \hat{r}_{23,||} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + \hat{r}_{12,||} \cdot \hat{r}_{23,||} \cdot e^{-2i\beta}}$$

$$\{3b\} \quad \hat{r}_{123,\perp} = \frac{\hat{r}_{12,\perp} + \hat{r}_{23,\perp} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + \hat{r}_{12,\perp} \cdot \hat{r}_{23,\perp} \cdot e^{-2i\beta}}$$

hierbei sind

$$\{4a\} \quad \hat{r}_{12,||} = \frac{\hat{n}_1 \cdot \cos \hat{\alpha}_1 - \hat{n}_2 \cdot \cos \hat{\alpha}_2}{\hat{n}_1 \cdot \cos \hat{\alpha}_1 + \hat{n}_2 \cdot \cos \hat{\alpha}_2}$$

$$\{4b\} \quad \hat{r}_{12,\perp} = \frac{\hat{n}_2 \cdot \cos \hat{\alpha}_1 - \hat{n}_1 \cdot \cos \hat{\alpha}_2}{\hat{n}_1 \cdot \cos \hat{\alpha}_1 + \hat{n}_2 \cdot \cos \hat{\alpha}_2}$$

$$\{4c\} \quad \beta = 2 \cdot \pi \cdot \hat{n}_2 \cdot d \cdot \cos \hat{\alpha}_2 / \lambda$$

$\hat{n}_j$: mathematisch komplexer Brechungskoeffizient
der Phase j

$\hat{\alpha}_1$: mathematisch komplexer Einfallswinkel (meist
real)

$\hat{\alpha}_2$: mathematisch komplexer Brechungswinkel

λ : Wellenlänge

Unter dem Fresnelschen Reflexionskoeffizienten $\hat{r}$ versteht man das Verhältnis der komplexen Amplituden der elektrischen Feldstärke des reflektierten und des einfallenden Lichtes in der Phase 1. Da man die elektrische Feldstärke in zwei Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene zerlegen kann, führt man $\hat{r}_{\parallel}$ und $\hat{r}_{\perp}$ ein. Für ein Zwei-Phasensystem ergibt sich {4a} und {4b}, wohingegen für ein Drei-Phasen-System 123 die Gleichungen {3a} und {3b} gelten.

Eine vollständige Reduzierung von {3} auf die Grundgrößen n_1, n_2, k_2, n_3, k_3 und d findet sich bei Visscher⁽⁸⁾, ausführliche Diskussionen über die Ermittlung des dritten Parameters finden sich bei Bockris^(7,9,10) und Genshaw⁽¹¹⁾. Über das Problem der Inversion von {3}, der Näherungen für dünne Zwischenschichten, sei auf die zusammenfassende Arbeit von McIntyre⁽²⁾ und die dortigen Literaturzitate sowie auf Plieth⁽¹⁾ verwiesen; die Methodik der Ellipsometrie und ihre Anwendung in der Elektrochemie wird in zwei Übersichtsartikeln von Krüger⁽¹²⁾ und Muller⁽¹³⁾ erschöpfend behandelt, hier soll nicht näher darauf eingegangen werden.

2.2. Reflexionsspektroskopische Gleichungen zur Ermittlung der Parameter der Zwischenschicht (14).

In der Reflexionsspektroskopie werden im Prinzip zwei Größen, die Reflektivitäten bei senkrecht und parallel polarisiertem Licht gemessen. Diese Reflektivitäten $R_{\perp}$ und $R_{\parallel}$ sind in Gleichungen {5} und {6} definiert

$$\{5\} \quad R_{\parallel} = \frac{I_{r,\parallel}}{I_{e,\parallel}} = \hat{r}_{\parallel} \cdot \hat{r}_{\parallel}^*$$

$$\{6\} \quad R_{\perp} = \frac{I_{r,\perp}}{I_{e,\perp}} = \hat{r}_{\perp} \cdot \hat{r}_{\perp}^*$$

I_r : Intensität des reflektierten Lichtes

I_e : Intensität des einfallenden Lichtes

Die Fresnelschen Reflektivitätskoeffizienten wurden bereits in Kapitel 2.1. erläutert. Im Falle eines Drei-Phasen-Systems werden die Gleichungen {3b} und {3c} in {5} bzw. {6} eingesetzt.

Wiederum haben wir für drei Parameter nur zwei Gleichungen zur Verfügung !

Es kann zusammenfassend gesagt werden, daß alle drei Schichtparameter nur durch eine Kombination von ellipsometrischen mit reflexionsspektroskopischen Messungen bestimmt werden können. Bisher gibt

es aber in der Literatur⁽⁴⁻⁷⁾ nur wenige Beispiele, wo der experimentelle Aufbau von diesem Prinzip ausgeht und Δ, ψ, R zusammen gemessen werden, meistens findet man nur reine reflexionsspektroskopische oder rein ellipsometrische Meßanordnungen.

2.3. Die linearen Näherungsbeziehungen nach Drude⁽¹⁵⁾.

Gleichungen {5} und {6} sind für den praktischen Gebrauch zu unhandlich. Durch eine, im Prinzip auf ein Verfahren von Drude zurückgehende, mehrmalige Linearisierung von {5} bzw. {6} erhält man^(16,94-96) Beziehungen für die Quotienten der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten $\hat{r}_{123}$ und $\hat{r}_{13}$.

Aus obiger Definition ist ersichtlich, daß es sich um den Quotient aus dem Reflexionskoeffizient mit Zwischenschicht und ohne Zwischenschicht handelt. Es ist

$$\{7\} \quad \frac{\hat{r}_{123,\perp}}{\hat{r}_{13,\perp}} = 1 - i \cdot 4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3}$$

$$\{8\} \quad \frac{\hat{r}_{123,\parallel}}{\hat{r}_{13,\parallel}} = 1 - i \cdot 4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \times$$

$$\left[\frac{(1 - (\hat{\epsilon}_1 / \hat{\epsilon}_2 \hat{\epsilon}_3) (\hat{\epsilon}_2 + \hat{\epsilon}_3) \sin^2 \alpha_1)}{(1 - (1 / \hat{\epsilon}_3) (\hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_3) \sin^2 \alpha_1)} \right]$$

Bei senkrechter Inzidenz gilt {9}

$$\{9\} \quad \frac{\hat{r}_{123,\parallel}}{\hat{r}_{13,\parallel}} = \frac{\hat{r}_{123,\perp}}{\hat{r}_{13,\perp}} = 1 - 4 \cdot \pi \cdot d \cdot n_1 \cdot \lambda \cdot \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \cdot i$$

Für nahezu senkrechte Inzidenz gilt {10}

$$\{10\} \quad \frac{\hat{r}_{123,\parallel}}{\hat{r}_{13,\parallel}} \approx \frac{\hat{r}_{123,\perp}}{\hat{r}_{13,\perp}}$$

Für natürlich polarisiertes Licht gilt daher in guter Näherung bei $\alpha_1 \approx 0^\circ$

$$\{11\} \quad \frac{\hat{r}_{123, \text{nat}}}{\hat{r}_{13, \text{nat}}} = 1 - 4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \cdot i$$

Der Bereich der Gültigkeit dieser Näherungen wurde von McIntyre und Aspnes mit ungefähr $d/\lambda \approx 0.001$ angegeben. Schichten bis zu $5 - 10 \text{ \AA}$ Dicke dürften den linearen Beziehungen noch gehorchen. Für größere Schichtdicken muß man die exakten Gleichungen benutzen. Nichtsdestotrotz liefern die mit Hilfe der linearen Beziehungen erhaltenen ϵ'_2 und ϵ''_2 -Werte eine sinnvolle Ausgangsbasis mit deren Hilfe man dann durch „self-consistent“-Verfahren die wahren Elektrizitätskonstanten erhalten kann⁽⁶⁾.

2.4. Die Pliethsche Linearisierung der Drudeschen

Näherung.

Plieth⁽¹⁶⁾ zeigte kürzlich, daß man die Linearisierung der Drudeschen Näherungen unter bestimmten Bedingungen fortführen kann.

Die Beziehungen {7} und {8} setzen voraus, daß die Reflexivität R_{13} gemessen werden kann, d.h. die Reflexivität bei der zwischen Elektrode und Elektrolyt keine Grenzflächenphase existiert. In der Praxis ist es schwer, solche Referenzpunkte zu finden. Es ist stattdessen sinnvoller, die Vorgänge zu beobachten, die durch Änderung des Elektrodenpotentials von F_O auf E entstehen.

$$\begin{array}{lcl}
 E_O & \rightarrow & E \\
 \epsilon_2'(E_O) + \epsilon_2'(E_O) + \Delta\epsilon'(E) & \equiv & \epsilon_2'(E) \\
 \{12a-e\} \quad n_2(E_O) + n_2(E_O) + \Delta n(E) & \equiv & n_2(E) \\
 \epsilon_2''(E_O) + \epsilon_2''(E_O) + \Delta\epsilon''(E) & \equiv & \epsilon_2''(E) \\
 k_2(E_O) + k_2(E_O) + \Delta k(E) & \equiv & k_2(E) \\
 \{12f\} \quad \hline
 R_{123}(E_O) \approx R_{13} \approx R_O + R_{123}(E) \approx R_{123}
 \end{array}$$

Im Fall eines Drei-Phasensystems Metall(3)/Zwischenschicht(2)/Elektrolyt(1)-nicht-absorbierend-

ist $\epsilon_2'(E) = \epsilon_1'' + \Delta\epsilon'$ bzw. $n_2(E) = n_1 + \Delta n$ und
 $\epsilon_2''(E) = \epsilon_1'' + \Delta\epsilon'' = \Delta\epsilon''$ bzw. $k_2(E) = k_1 + \Delta k = \Delta k$.

Der Zusammenhang zwischen $\Delta\epsilon'$ und $\Delta\epsilon''$ einerseits und Δn und Δk andererseits ist in {13} und {14} dargestellt.

$$\{13\} \quad \Delta\epsilon' = 2 \cdot n_1 \cdot \Delta n + \Delta n^2 - \Delta k^2 \approx 2 \cdot n_1 \cdot \Delta n$$

$$\{14\} \quad \Delta\epsilon'' = 2 \cdot n_1 \cdot \Delta k + 2 \cdot \Delta n \cdot \Delta k \approx 2 \cdot n_1 \cdot \Delta k$$

Setzt man {12b} und {12d} in {7} ein, so erhält man unter Verwendung von {15}, {16} und {17}[†]:

$$\{15\} \quad \Delta R/R_{13} = (R_{123} - R_{13})/R_{13}$$

$$\{16\} \quad R_{123}/R_{13} = |(\hat{x}_{123}/\hat{x}_{13})|^2$$

$$\{17\} \quad \Delta R/R_0 = 8 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \text{IM} \left(\frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \right)$$

$$\Delta R/R_0 = \frac{8 \cdot \pi \cdot d / \lambda \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1}{(\epsilon_1' - \epsilon_3')^2 + \epsilon_3''^2} \cdot (-\epsilon_3'' \cdot \epsilon_2' + (\epsilon_3' - \epsilon_1') \cdot \epsilon_2'' + \epsilon_1' \cdot \epsilon_3'')$$

$$\Delta R/R_0 = K \cdot d \cdot (-\epsilon_3'' \cdot (\epsilon_1' + \Delta\epsilon') + (\epsilon_3' - \epsilon_1') \cdot (\Delta\epsilon'') + \epsilon_1' \cdot \epsilon_3'')$$

$$\Delta R/R_0 = K \cdot d \cdot (-\epsilon_3'' \cdot \Delta\epsilon' + (\epsilon_3' - \epsilon_1') \cdot \Delta\epsilon'')$$

$$\{18a\} \quad \Delta R/R_0 = K \cdot d \cdot (K_2 \cdot \Delta\epsilon' + K_3 \cdot \Delta\epsilon'')$$

Setzt man dagegen {12c} und {12e} in {7} ein, so erhält man unter Verwendung von {15}, {16} und {17} sowie unter der Annahme $\Delta n, \Delta k \ll n_2(E_0) \hat{=} n_1$:

[†]) In den folgenden Gleichungen wird der Fall $\Delta R/R_0 \approx (\Delta R/R_0)_{\perp}$ für $\alpha_1 \approx 0^\circ$ angenommen.

$$\{18b\} \quad \Delta R/R_O = - \frac{d}{\lambda} \cdot K \cdot n_1 \cdot (2 \cdot \Delta n + \beta \cdot \Delta k)$$

$$\text{mit} \quad K = \frac{16 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot n_3 \cdot k_3 \cdot \cos \alpha_1}{4 \cdot \pi \cdot n_3^2 \cdot k_3^2 + (n_1^2 - n_3^2 + k_3^2)^2}$$

und

$$\beta = \frac{n_1^2 - n_3^2 + k_3^2}{n_3 \cdot k_3}$$

3. Die Kramers-Kronig-Relation.

3.1. Komplexe Größen.

Sehr viele physikalische Größen wie z.B. Dielektrizitätskonstante, Permeabilität, Fresnelsche Reflektivitätskoeffizienten sind im mathematischen Sinne komplexe Größen und können deshalb auf verschiedene Art und Weise dargestellt werden. Dies läßt sich mit Hilfe der Gausschen Zahlenebene verdeutlichen.

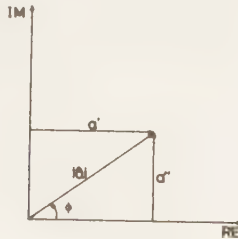


Abb.1: Darstellung einer komplexen Größe $\hat{a}$ in der Gausschen Zahlenebene

$$\{19\} \quad \hat{a} = a'_r + i \cdot a''$$

$$\{20\} \quad \hat{a} = |\hat{a}| e^{i\phi}$$

$$\{21a\} \quad \ln \hat{a} = (\ln \hat{a})' + i \cdot (\ln \hat{a})''$$

$$\{21b\} \quad \ln \hat{a} = \ln |\hat{a}| + i \cdot \phi$$

das heißt:

$$\{22\} \quad (\ln \hat{a})' = \ln |\hat{a}|$$

$$\{23\} \quad (\ln \hat{a})'' = \phi$$

Zur vollständigen Bestimmung einer komplexen Größe $\hat{a}$ sollten also ZWEI VERSCHIEDENE, VONEINANDER UNABHÄNGIGE

Messungen notwendig sein, wenn es nicht eine Beziehung zwischen Realteil und Imaginärteil gäbe, die das Problem der vollständigen Bestimmung der komplexen Größe $\hat{a}$ auf die Messung des Realteils a' ODER des Imaginärteils a'' zurückführt.

$$\{24\} \quad a' = f(a'')$$

$$\{25\} \quad a'' = g(a')$$

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß diese Beziehung zwischen Realteil und Imaginärteil sich für einige komplexe Größen auf das Prinzip der Kausalität zurückführen läßt.

3.2. Das Kausalitätsprinzip^(17,18).

Das Kausalitätsprinzip läßt sich auf verschiedene Art und Weise formulieren, es sei hier die nachfolgende von Toll gebraucht⁽¹⁷⁾

"no output can occur before the input"

Das Kausalitätsprinzip hängt eng mit dem Problem zusammen, daß kein Signal schneller als mit c (Lichtgeschwindigkeit) übertragen werden kann. Anhand des Beispiels Elektrisches Feld $\hat{E}$, Dielektrizitätskonstante $\hat{\epsilon}$, Dielektrische Verschiebung $\hat{D}$ soll hier eine der mathematischen Formulierungen diskutiert werden.

Bekanntlich gilt

$$\{26\} \quad \hat{D}(\hat{\omega}) = \hat{\epsilon}(\hat{\omega}) \cdot \hat{E}(\hat{\omega})$$

Gleichung {26} führt erstmals die komplexe Kreisfrequenz $\hat{\omega}$ ein. Eine anschauliche Begründung für die Erweiterung des Wertebereiches der Frequenz von positiven realen Werten $0 < \hat{\omega} < +\infty$ zu einer mathematisch komplexen Größe läßt sich nicht geben. Wie im folgenden gezeigt wird, benötigen wir $\hat{\omega}$ als komplexe Variable um Laplace-Transformationen durchführen zu können. Allgemein gilt

$$\{27a\} \quad \hat{\omega} = \omega' + i \cdot \omega'' \quad \text{bzw.}$$

$$\{27b\} \quad \omega' = \omega$$

wenn mit ω die gewöhnliche, meßbare (reale) Frequenz

werden soll.

Nehmen wir an, daß zur Zeit t' ein Einheitsimpuls (δ -Impuls) der Feldstärke $\vec{E} = f(t)$ auf unser System trifft (t ist die allgemeine Variable "Zeit", t' sei ein beliebiger Zeitpunkt).

Dann gilt $\vec{E}(t') = 1$

Die Antwort unseres Systems auf diesen Impuls zur Zeit t sei durch die Antwortfunktion $T(t-t')$ gegeben.

Betrachten wir zur Zeit t' einen beliebigen Feldstärkeimpuls $\vec{E}(t') \neq 1$. Nach dem Superpositionsprinzip wird dann die Antwort zur Zeit t auf diesen Feldstärkeimpuls zur Zeit t' die dielektrische Verschiebung $\vec{D}(t)$ sein, wobei

$$\{27\} \quad \vec{D}(t) = T(t-t') \vec{E}(t')$$

Da nun auch zu anderen Zeiten t' Feldstärkeimpulse existieren können, deren Wirkung wir ebenfalls zur Zeit t mitbeobachten, drücken wir {27} durch eine erweiternde Beziehung {28} aus

$$\begin{aligned} \{28\} \quad \vec{D}(t) &= \int_0^{\infty} T(t-t') \cdot \vec{E}(t') \cdot dt' \\ &= \int_0^t T(t-t') \cdot \vec{E}(t') \cdot dt' + \int_t^{\infty} T(t-t') \vec{E}(t') dt' \end{aligned}$$

Ein solches Integral wird Faltungsintegral genannt.

Nach Laplace können wir schreiben:

$$\begin{aligned} \{29\} \quad \text{LAP} \left[\vec{D}(t) \right] &= \text{LAP} \left[\int_0^t T(t-t') \vec{E}(t') dt' \right] + \\ &\quad \text{LAP} \left[\int_t^{\infty} T(t-t') \vec{E}(t') dt' \right] \end{aligned}$$

Mit LAP wird hier der Operator bezeichnet, der die Laplacetransformation ausführt.

Durchführung der Laplacetransformation ergibt

$$\hat{\vec{D}}(\omega) = T(\omega) \cdot \hat{\vec{E}}(\omega) + \text{LAP} \left[\int_t^{\infty} T(t-t') \vec{E}(t') dt' \right]$$

Wegen {26} können wir schreiben

$$\begin{aligned} \{30\} \quad \hat{\vec{D}}(\omega) &= \hat{\varepsilon}(\omega) \cdot \hat{\vec{E}}(\omega) + \text{LAP} \left[\int_t^{\infty} T(t-t') \vec{E}(t') dt' \right] \\ &= \hat{\varepsilon}(\omega) \cdot \hat{\vec{E}}(\omega) + 0 \\ &= \hat{\varepsilon}(\omega) \cdot \hat{\vec{E}}(\omega) \end{aligned}$$

daraus folgt

$$\{31\} \quad \int_t^{\infty} T(t-t') \vec{E}(t') dt' = 0$$

{31} bedeutet letztendlich Kausalität, d.h. ich kann nur das sehen, was zum Zeitpunkt des Sehens bereits mit meinem System eine Wechselwirkung eingegangen ist, nicht aber das, was noch eine Wechselwirkung eingehen wird.

$$\begin{aligned} T(t-t') &= 0, \text{ wenn } t \leq t' \text{ bzw. } (t-t') \leq 0 \\ &\neq 0, \text{ wenn } t > t' \text{ bzw. } (t-t') > 0 \end{aligned}$$

Man bezeichnet $\hat{\varepsilon}(\omega)$ als die Kausaltransformierte einer Antwortfunktion $T(t-t')$.

Für eine Kausaltransformierte gilt ein Satz von Titchmarsh:

Für eine Kausaltransformierte $\hat{\Gamma}(\omega')$ gilt

$$\{32\} \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{\Gamma}(\omega')|^2 \cdot d\omega' \leq \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{\Gamma}(\omega' + i \cdot \omega'')|^2 \cdot d\omega' \leq K$$

K : reelle Zahl

Satz von Titchmarsh ⁽¹⁹⁾

Dieser Satz besagt, daß $\hat{\Gamma}$ auf der reellen Achse und in der oberen komplexen Halbebene der Frequenz $\hat{\omega}$ analytisch ist, d.h. :

Analytizität der Funktion $\hat{\Gamma}(\hat{\omega})$ in der oberen komplexen Halbebene einschließlich der reellen Achse von $\hat{\omega}$ genügt dem Kausalitätsprinzip.

Dieser Satz ist von enormer Wichtigkeit für das Nachfolgende.

3.3. Eigenschaften von $\hat{\epsilon}(\hat{\omega})$ (18).

In den folgenden Kapiteln werden wir häufiger mit $\hat{\epsilon}$ als Funktion von imaginären Frequenzen $i \cdot \omega$ arbeiten. Eine ausführliche Diskussion des Verhaltens von $\hat{\epsilon}$ unter diesen Bedingungen findet sich in den Standardlehrbüchern der Elektrodynamik, siehe z.B. Referenz (18). Hier sollen nur kurz die wichtigsten Eigenschaften, die für das nachfolgende wesentlich sind, in zusammengefaßter Form dargestellt werden.

$\hat{\epsilon}$ ist in keinem endlichen Punkt der oberen Halbebene mit Ausnahme der Punkte der imaginären Achse reell, auf der letzteren fällt $\hat{\epsilon}$ monoton von einem positiven Wert $\epsilon'_0 > 0$ für $\hat{\omega} = i \cdot 0$ auf $\epsilon' = 1$ für $\hat{\omega} = +i \cdot \infty$. Hieraus folgt speziell, daß $\hat{\epsilon}(\hat{\omega})$ in der oberen Halbebene keine Nullstellen hat, keine Pole hat und somit analytisch ist.

3.4. Die Kramers-Kronig-Relation für $\hat{\epsilon}(\hat{\omega})$.

In diesem Kapitel soll am Beispiel der Dielektrizitätskonstanten eine Methode diskutiert werden, wie man Kramers-Kronig-Relationen unter Benutzung des Begriffes einer Kausaltransformierten erhalten kann.

Wir wissen, daß $\hat{\epsilon}$ keine Nullstellen und Pole in der oberen Halbebene hat. Mit Hilfe der Funktion

$$\{33\} \quad \hat{f}(\hat{\omega}) = \frac{\hat{\epsilon}(\hat{\omega}) - 1}{\hat{\omega} - x}$$

können wir einen künstlichen Pol an der Stelle $\hat{\omega} = x$ auf der reellen Achse erzeugen.

Wir bilden das Integral von $\hat{f}(\hat{\omega})$ über $d\hat{\omega}$; der Integrationsweg ist in Abb. 2 dargestellt.

$$\{34\} \quad \int_C \hat{f}(\hat{\omega}) \cdot d\hat{\omega} = \int_C \frac{\hat{\epsilon}(\hat{\omega}) - 1}{\hat{\omega} - x} \cdot d\hat{\omega}$$

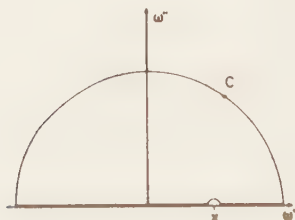


Abb. 2 : Verlauf des Integrationsweges C des Integrals {34}

Bevor wir die Integration durchführen, haben wir die Konvergenz von $\hat{f}(\hat{\omega})$ im Unendlichen zu beweisen. Wir wissen, daß für unendliche Frequenz $\omega' \rightarrow +\infty$, d.h. Strahlung mit unendlicher Energie, die Dielektrizitätskonstante gleich 1 sein muß (keine Wechselwirkung, Antwortfunktion gleich der Eingangsfunktion). Daher ist $(\hat{\epsilon} - 1)$ im unendlichen Null, während $1/\hat{\omega}$ gegen Null geht, aber nie Null wird. Wir können deshalb schließen, daß $\hat{f}(+\infty) = 0$ ist, d.h. das Integral {34} konvergiert.^{†)}

Weil $\hat{\epsilon} - 1$ in der oberen Halbebene analytisch ist und der Punkt $\hat{\omega} = x$ aus dem Integrationsgebiet ausgeschlossen ist, ist $\hat{f}(\hat{\omega})$ im ganzen Gebiet, das der Integrationsweg C umschließt, analytisch und das Integral ist deshalb gleich Null⁽²⁰⁾. Wir können den Integrationsweg in drei Teile zerlegen:

1. Integration auf der realen Frequenzachse $+\infty < \omega' < -\infty$
2. Umgehung des Pols bei $\omega' = x$ auf der realen Frequenzachse.
3. Integration über den Halbkreis HK mit dem Radius $r \rightarrow \infty$ von $\omega' = +\infty$ nach $\omega' = -\infty$

Durchführung der einzelnen Integrationsschritte ergibt {35}.

^{†)} Genau genommen müßten wir auch noch das Verhalten von $\hat{\epsilon}$ bei $\hat{\omega} \rightarrow -\infty$ untersuchen. Wir werden gleich zeigen werden, erspart uns das Invarianzprinzip diese Untersuchung.

$$\{35\} \quad \oint_C \hat{f}(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\omega') d\omega' - \text{RES}(x) \cdot \pi \cdot i + \oint_{\text{HK}} \hat{f}(\omega) d\omega = 0$$

Das Integral über dem Halbkreis HK mit dem Radius $r \rightarrow \infty$ aus Gleichung {35} verschwindet⁽²¹⁾, da $\hat{\varepsilon} - 1$ gegen null geht.

$$\{36\} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\omega') d\omega' - i \cdot \pi \cdot \text{RES}(x) = 0$$

Lösen wir in Realteil und Imaginärteil auf, so erhalten wir:

$$\{37a\} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{-\omega'} \cdot d\omega' + \pi \cdot (\text{RES}(x))' = 0 \quad +)$$

$$\{37b\} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon''(\omega')}{-\omega'} \cdot d\omega' + \pi \cdot (\text{RES}(x))'' = 0$$

$$\begin{aligned} \{38\} \quad \text{RES}(x) &= \text{RES} \left(\frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{\omega' - x} + i \cdot \frac{\varepsilon''(\omega')}{\omega' - x} \right) \\ &= (\varepsilon'(x) - 1) + i \cdot (\varepsilon''(x)) \end{aligned}$$

$$\{39\} \quad (\text{RES}(x))' = \varepsilon'(x) - 1$$

$$\{40\} \quad (\text{RES}(x))'' = \varepsilon''(x)$$

RES ist die Abkürzung für das Residuum der Funktion $\hat{f}$ an der Stelle $\omega' = x$.

Substituiert man {39} und {40} in {37a} und {37b}, so erhält man:

^{†)} $\oint$ bedeutet, daß der Cauchysche Hauptwert angewandt werden muß.

$$\{41\} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{\omega' - x} d\omega' = -\pi \cdot (\varepsilon''(x) - 1)$$

$$\{42\} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon''(\omega')}{\omega' - x} d\omega' = +\pi \cdot (\varepsilon'(x))$$

Aus {41} und {42} lassen sich für den Fall der Kausaltransformierten $\hat{\varepsilon}$ zwei Kramers-Kronig-Transformationsgleichungen angeben :

$$\{43\} \quad \varepsilon'(x) - 1 = \frac{1}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon''(\omega')}{\omega' - x} \cdot d\omega'$$

$$\{44\} \quad \varepsilon''(x) = -\frac{1}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\omega') - 1}{\omega' - x} d\omega'$$

$$\text{da (22)} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\omega' - x} d\omega' = 0 \quad \text{ergibt sich}$$

$$\{45\} \quad \varepsilon''(x) = -\frac{1}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\omega')}{\omega' - x} d\omega'$$

Betrachten wir den allgemeinen Fall einer Kausaltransformierten $\hat{G}(\hat{\omega}) = G' + i \cdot G''$, so können wir schreiben:

$$\{46\} \quad G'(x) = + \frac{1}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G''(\omega')}{\omega' - x} \cdot d\omega'$$

$$\{47\} \quad G''(x) = - \frac{1}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G'(\omega')}{\omega' - x} \cdot d\omega'$$

Es muß erwähnt werden, daß man auch die Hilbert-Transformation (23-25) als Ausgangspunkt einer Überlegung machen kann, die auch zu {46} und {47} führt.

Da man die Frequenzabhängigkeit im Bereich $-\infty < \omega' < 0$ nicht kennt, müssen die Gleichungen {43},{45} und eventuell auch {46},{47} modifiziert werden.

Es gilt das Invarianzprinzip, nämlich:

$$\{48\} \quad \hat{\epsilon}(-\hat{\omega}) = \hat{\epsilon}^*(+\hat{\omega})$$

daraus folgt

$$\{49a\} \quad \epsilon'(-\hat{\omega}) = \epsilon'(+\hat{\omega})$$

$$\{49b\} \quad \epsilon''(-\hat{\omega}) = -\epsilon''(+\hat{\omega})$$

{48} folgt unmittelbar aus der Erkenntnis, daß $\hat{\epsilon}$ eine Kausaltransformierte ist.

Es gilt nämlich

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon}(\hat{\omega}) &= \int_0^{\infty} T(t') \cdot e^{i\hat{\omega}t'} dt' \\ \hat{\epsilon}^*(\hat{\omega}) &= \left[\int_0^{\infty} T(t') \cdot e^{i\hat{\omega}t'} dt' \right]^* = \int_0^{\infty} T(t') \cdot e^{-i\hat{\omega}t'} dt' \\ &= \int_0^{\infty} T(t') \cdot e^{i(-\hat{\omega})t'} dt' = \hat{\epsilon}^*(-\hat{\omega}) \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Aus {45} erhält man unter Berücksichtigung von {49a} und {49b} :

$$\begin{aligned} \epsilon''(x) &= -\frac{1}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^0 \frac{\epsilon'(\omega')}{\omega' - x} \cdot d\omega' - \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon'(\omega')}{\omega' - x} \cdot d\omega' \\ &= -\frac{1}{\pi} \cdot \int_{+\infty}^0 \frac{\epsilon'(-\omega')}{\omega' + x} \cdot d\omega' - \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon'(\omega')}{\omega' - x} \cdot d\omega' \\ &= +\frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon'(+\omega')}{\omega' + x} \cdot d\omega' - \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\epsilon'(\omega')}{\omega' - x} \cdot d\omega' \end{aligned}$$

Unter der vereinfachenden Schreibweise $\omega' = \omega$ erhält man:

$$\begin{aligned} \{50\} \quad \varepsilon'(x) &= + \frac{2 \cdot x}{\pi} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\varepsilon'(\omega)}{x^2 - \omega^2} d\omega \\ \{51\} \quad \varepsilon''(x) - 1 &= - \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{+\infty} \frac{\omega \cdot \varepsilon'(\omega)}{x^2 - \omega^2} d\omega \end{aligned}$$

Mit diesen Gleichungen kann man an die numerische Auswertung von Kramers-Kronig-Relationen für $\hat{\varepsilon}$ herangehen. Für eine allgemeine Kausaltransformierte $\hat{G}(\hat{\omega})$ läßt sich nicht ohne weiteres durch Analogieschluß ein Gleichungspaar wie {50} und {51} angeben. Wir benötigen zusätzliche Informationen über das Verhalten von $\hat{G}$ bei negativen Frequenzen $-\omega'$, um dann Gleichungspaare zu erhalten. Da sich aus diesen Gründen kein allgemeingültiges Verhalten vorhersagen läßt, soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Im Kapitel 3.7. wird eine andere allgemeinere Methode vorgestellt, die dieses Problem elegant mit Hilfe gerader und ungerader Funktionen von $\hat{G}$ löst.

3.5. Das Blaschke Produkt.

Betrachten wir das Beispiel des natürlichen Logarithmus des Fresnelschen Reflektivitätskoeffizienten $\ln(\hat{r}) = \ln \left\{ \frac{\hat{n} - n_1}{\hat{n} + n_1} \right\}$ eines beliebigen Systems Me-

tall(ohne Index)/Flüssigkeit(Index 1), wie er bei Elektrofreflexionsmessungen bei senkrechter Inzidenz auftritt.

$\ln(\hat{r})$ kann eine Singularität besitzen. Die Kramers-Kronig-Relationen sind deshalb wegen fehlender Analytizität nicht ohne weiteres anwendbar. Die Singularität kann auf der imaginären Frequenzachse auftreten, nämlich dann wenn $n(i\omega)$ und $n_1(i\omega)$ als monoton fallende Kurven sich schneiden (siehe Kap. 3.3), d.h. wenn $n(i\omega) = n_1(i\omega)$ ist.^{†)} Es gibt nun eine Möglichkeit, die Analytizität der Funktion $\ln(\hat{r})$ wieder herzustellen, indem man die Funktion $\hat{r}$ mit dem sog. Blaschke Produkt $\hat{B}(\hat{\omega})$ multipliziert, d.h. die Funktion $\ln(\hat{r} \cdot \hat{B})$ untersucht.

Allgemein: Besitzt eine zu transformierende Funktion $\ln(\hat{K})$ j -Singularitäten bei $\omega_1'', \omega_2'', \dots, \omega_j''$, so ist die Funktion

†)

Die Frage, ob $\hat{n} = n_1$ auch bei realen Frequenzen möglich ist und damit eng zusammenhängende Probleme sind von Plieth und Naegle woanders diskutiert worden⁽⁹²⁾

$$\{52\} \quad \ln \left(\prod_j \left(\frac{\hat{\omega} - \hat{\omega}_j}{\hat{\omega} - \hat{\omega}_j^*} \right) \cdot \hat{K}(\hat{\omega}) \right) = \ln(\hat{B}(\hat{\omega}) \cdot \hat{K}(\hat{\omega}))$$

wieder analytisch.

$\hat{B}(\hat{\omega})$ ist durch {53} definiert

$$\{53\} \quad \hat{B}(\hat{\omega}) = |\hat{B}| \cdot \exp(i \cdot \theta(\hat{\omega})) = 1 \cdot \exp(i \cdot \theta(\hat{\omega}))$$

In unserem speziellen Fall für $\ln(\hat{f})$ hat das Blaschke Produkt^(17,88,89) die Form^{†)}

$$\{54\} \quad \hat{B}(\hat{\omega}) = \frac{\hat{\omega} - \hat{\omega}_j}{\hat{\omega} - \hat{\omega}_j^*} = \frac{\hat{\omega} - i\omega_j''}{\hat{\omega} + i\omega_j''}$$

$\hat{\omega}_j$: Frequenz, bei der $\hat{f} = n_1$ ist, $\hat{\omega}_j = i \cdot \omega_j''$

Die Funktion $\ln(\hat{f} \cdot \hat{B})$ ist in der oberen Halbebene analytisch, wie leicht zu zeigen ist. Auf der realen Frequenzachse ist der Betrag des Blaschke Produktes gleich 1.

Für $\ln(\hat{f})$ gelten zu {50} und {51} analoge Transformationsbeziehungen⁽⁹¹⁾, d.h.

†)

Andere Definitionen finden sich bei Cardona⁽²²⁾ und Walker⁽⁹⁰⁾

$$\{55\} \quad (\ln(\hat{f}))'' = \frac{2 \cdot x}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{(\ln(\hat{f}))'}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

Für $\ln(\hat{f} \cdot \hat{B})$ erhält man demzufolge

$$\{56\} \quad (\ln(\hat{f} \cdot \hat{B}))'' = \frac{2 \cdot x}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{(\ln(\hat{f} \cdot \hat{B}))'}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

$$\{57\} \quad (\ln(\hat{f}))'' + (\ln(\hat{B}))'' = \frac{2 \cdot x}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{(\ln(\hat{f}))' + (\ln(\hat{B}))'}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

Hierbei sind

$$\{58\} \quad (\ln(\hat{f}))'' = \phi$$

$$\{59\} \quad (\ln(\hat{B}))'' = 2 \cdot \arctan(\omega/\omega_j'')^{\dagger} = \arctan \theta$$

$$\{60\} \quad (\ln(\hat{f}))' = \ln \sqrt{R}$$

$$\{61\} \quad (\ln(\hat{B}))' = 0$$

$\dagger$)

$$\{62\} \quad \left[\ln \frac{\hat{\omega} - \hat{\omega}_j}{\hat{\omega} - \hat{\omega}_j} \right] = \ln \frac{\omega' - i\omega_j''}{\omega' + i\omega_j''} \quad \text{daraus folgt}$$

$$\{63\} \quad = \left| \ln \frac{\omega' - i\omega_j''}{\omega' + i\omega_j''} \right| + i \cdot \arctan \theta$$

$$\{64\} \quad \theta = \operatorname{IM} \frac{\omega' - i\omega_j''}{\omega' + i\omega_j''} / \operatorname{RE} \frac{\omega' - i\omega_j''}{\omega' + i\omega_j''} = \frac{2\omega' \cdot \omega_j''}{\omega'^2 + \omega_j''^2} \Rightarrow$$

$$\{65\} \quad \arctan \theta = 2 \cdot \arctan(\omega/\omega_j'') \quad \text{wenn man } \omega' = \omega \text{ setzt}$$

Im allgemeinen Fall der j -Singularitäten gilt

$$\{66\} \quad (\ln(\hat{B}))'' = 2 \cdot \int_j \arctan(\omega/\omega_j'')$$

Aus {57-61} ergibt sich die vollständige Transformationsbeziehung für $\ln(\hat{f})$

$$\{67\} \quad \phi + 2 \cdot \arctan(x/\omega_j'') = \frac{2 \cdot x}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\ln(R)^{1/2}(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

Wenn $x/\omega_j'' \approx 0$ ist, erhält man {68}

$$\{68\} \quad \phi = \frac{2 \cdot x}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\ln(R)^{1/2}(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

Meist ist über die einzelnen Frequenzen ω_j'' nichts bekannt, so daß man probieren muß, ob ein Blaschke-Produkt überhaupt anzuwenden ist. Dies erreicht man durch einfache Rücktransformation, d.h. Anwendung von z.B. {51} auf die synthetisierten Phasenwerte⁽⁹⁰⁾. Es kann nämlich durchaus sein, daß $\omega_j'' \gg x$ ist, d.h. $2 \cdot \arctan(x/\omega_j'') \approx 0$, d.h. es kann {68} statt {67} benutzt werden. Hat dagegen die transformierende Funktion $\ln(\hat{K})$ nur eine Singularität und ergibt sich, daß die Anwendung des Blaschke Produktes notwendig ist, dann ist ω_j'' durch ein Iterationsverfahren mit Hilfe eines Computers leicht zu ermitteln.

Für den Fall $\ln(\hat{f}_{123}/\hat{f}_{13}) = 1/2 \cdot \ln(R_{123}/R_{13}) + i \cdot \Delta\phi$ sollten sich mögliche Singularitäten im Prinzip ebenfalls durch Anwendung des Blaschke Produktes beseitigen lassen. Da, wie wir im Kapitel 3.7. zeigen werden, für $1/2 \cdot \ln(R_{123}/R_{13})$ und $\Delta\phi$ die Transformationsbeziehungen {93} und {94} gelten, kann man folgende zu {68} analoge Beziehung für die Funktion $\ln(\hat{f}_{123}/\hat{f}_{13})$ angeben:

$$\{69\} \quad \Delta\phi(x) = -\frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\ln(R_{123}/R_{13})^{1/2}}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega + 2 \sum_j \arctan(x/\omega_j'')$$

Die einzelnen ω_j'' 's stellen wiederum die imaginären Frequenzen dar, bei denen eine Singularität von $\ln(\hat{f}_{123}/\hat{f}_{13})$ auftreten kann. Im folgenden Kapitel soll diskutiert werden, unter welchen Umständen Singularitäten in diesem Falle auftreten können.

3.6. Die Kramers-Kronig-Relationen und die Drude - schen Näherungen.

Es wurde bereits gezeigt, daß $\hat{r}_{123}/\hat{r}_{13}$ das Verhalten einer Elektrode beim Umschalten vom Potential E_0 auf das Potential E beschreibt, wenn beim Potential E eine Oxidschicht vorliegt. Wir wählen als kausaltransformierte Funktion $\hat{G}(\omega)$ die Funktion

$$\{70\} \quad \hat{G}(\omega) = \ln(\hat{r}_{123}/\hat{r}_{13})$$

Unter Verwendung von {7} erhält man

$$\{71\} \quad \hat{G}(\omega) = \ln(1 - 4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \cdot i)$$

Durch Entwicklung in eine Taylorreihe und Abbrechen nach dem ersten Glied gilt näherungsweise

$$\{72\} \quad \hat{G}(\omega) \approx -4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \left(\frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \right) \cdot i$$

Wie man leicht ersieht, kann eine Singularität bei $\hat{\epsilon}_1(i\omega_j'') = \hat{\epsilon}_3(i\omega_j'')$ auftreten. Also muß im weiteren stets die Möglichkeit des Auftretens eines Blaschke Produktes im Auge behalten werden. Im Prinzip sollte aber die Anwendung der Kramers-Kronig-Relationen möglich sein.

DIE GEWONNENE EINSICHT IST ALSO NICHT DERART, DASS $\ln(\hat{r}_{123}/\hat{r}_{13})$ IN DER OBEREN HALBEBENE ANALYTISCH IST, SONDERN VIELMEHR $\frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3}$ IN DER OBEREN HALBEBENE

NUR EINE EINZIGE SINGULARITÄT BESITZT, DIE SICH DURCH EINFÜHRUNG DES BLASCHKE-PRODUKTES BESEITIGEN LÄSST UND SOMIT $\operatorname{Re} \left[\frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right]$ UND $\operatorname{Im} \left[\frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right]$ IN EINEN FORMAL KAUSALEN ZUSAMMENHANG STELLEN.

Diese Idee stellt die eigentliche Grundlage der Überlegung dar, daß sich die Kramers-Kronig-Relationen auf $\ln(\hat{f}_{123, \perp} / \hat{f}_{13, \perp})$ anwenden lassen.

Für $\ln(\hat{f}_{123, \parallel} / \hat{f}_{13, \parallel})$ läßt sich eine ähnliche Überlegung anstellen. Man erhält als Kausaltransformierte $\hat{F}(\omega)$ die Funktion {73} .

$$\{73\} \quad \hat{F}(\omega) = -4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \left(\frac{\hat{\varepsilon}_2 - \hat{\varepsilon}_3}{\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_3} \right) \cdot \left(\frac{\hat{\varepsilon}_3 - (\hat{\varepsilon}_1 / \hat{\varepsilon}_2) \cdot (\hat{\varepsilon}_2 + \hat{\varepsilon}_3) \cdot \sin^2 \alpha_1}{\hat{\varepsilon}_3 - (\hat{\varepsilon}_1 + \hat{\varepsilon}_3) \cdot \sin^2 \alpha_1} \right) \cdot i$$

{73} hat zwei Singularitäten, nämlich

$$\hat{\varepsilon}_1(i\omega_j'') = \hat{\varepsilon}_3(i\omega_j'') \quad (\text{erste Klammer})$$

$$\varepsilon_1(i\omega_k'') = \varepsilon_3(i\omega_k'') \cdot \cot \alpha_1 \quad (\text{zweite Klammer})$$

Für $\alpha_1 = 45^\circ$ wird die zweite Singularität identisch mit der ersten, d.h. die Kramers-Kronig-Relationen sollten auch auf $\ln(\hat{f}_{123, \parallel} / \hat{f}_{13, \parallel})$ bei einem Einfallswinkel von $\alpha_1 = 45^\circ$ anwendbar sein.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde mit natürlich polarisiertem Licht gearbeitet. Der Einfallswinkel betrug 8° . Da für diesen Fall {71} und {73} identisch

werden (die $\sin^2 \alpha_1$ - Terme gehen für $\alpha_1 \approx 0^\circ$ gegen null), kann man im Prinzip mit beiden Gleichungen arbeiten. {71} hat aber den Vorteil der Einfachheit, deshalb wurde in dieser Arbeit nur {71} benutzt.

Separierung von {71} in Realteil und Imaginärteil ergibt

$$\{74\} \hat{G}(\omega) = G' + i \cdot G'' \approx \frac{1}{2} \cdot \ln(R_{123, \perp} / R_{13, \perp}) + i \cdot \Delta \phi_{\perp}$$

$$\{75\} G' = 4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \text{IM} \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3}$$

$$\{76\} G'' = -4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \text{RE} \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3}$$

{75} und {76} lassen sich noch weiter ausrechnen

$$\{77\} G' = 4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \left[\frac{(-\epsilon_3'') \cdot \epsilon_2' + (\epsilon_3' - \epsilon_1') \epsilon_2'' + \epsilon_1' \cdot \epsilon_3''}{(\epsilon_1' - \epsilon_3')^2 + (\epsilon_3'')^2} \right]$$

$$\{78\} G'' = -4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1 \cdot \left[\frac{(\epsilon_1' - \epsilon_3') \epsilon_2' + (-\epsilon_3'') \epsilon_2'' + (-\epsilon_1' \epsilon_3' + \epsilon_3'^2 + \epsilon_3''^2)}{\epsilon_1' - \epsilon_3')^2 + (\epsilon_3'')^2} \right]$$

3.7. Die Kramers-Kronig-Relationen für $\ln(\hat{f}_{123}/\hat{f}_{13})$

Gleichungen {77} und {78} ermöglichen es uns bei bekannten G', G'' und d die optischen Konstanten ϵ'_2 und ϵ''_2 auszurechnen. G' können wir direkt aus unseren Messungen erhalten, G'' muß mit Hilfe einer Kramers-Kronig-Relation ermittelt werden. Es stellt sich deshalb die Frage, welche Transformationsgleichungen wir benutzen, um G'' (d.h. $\Delta\phi$) mit Hilfe der gemessenen G' (d.h. $1/2 \cdot \ln R_{123}/R_{13}$) zu bestimmen.

In diesem Kapitel soll eine andere Methode zur Ermittlung der Transformationsgleichungen vorgestellt werden als im Kapitel 3.4. am Beispiel der Dielektrizitätskonstante vorgeführt wurde. Sie ist in einem anderen Zusammenhang ansatzweise in der Literatur für den Fall Zirkulardichroismus/Rotationsdispersion beschrieben worden (23).

Für den Fall $\hat{G} = \ln(\hat{f}_{123}/\hat{f}_{13})$ existieren aber meines Wissens keine derartigen Überlegungen.

Man wäre auf Grund der Struktur der Gleichungen {50}, {51}, {67}, {68} geneigt, vorschnell zu folgern, daß folgende Transformationsbeziehungen gelten müßten:

$$\{79\} \quad \Delta\phi(x) = \frac{2 \cdot x}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln(R_{123}/R_{13})}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

$$\{80\} \quad \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{R_{123}}{R_{13}}(x) = - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot \Delta\phi(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

Wie hier gezeigt werden soll, ist diese Annahme nicht berechtigt. Leider findet man sehr oft in der Literatur (26) die folgenden falschen Beziehungen {82} und {83} für eine Kausaltransformierte $\hat{\Gamma}$.

$$\{82\} \quad \Gamma'(x) = - \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Gamma''(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

$$\{83\} \quad \Gamma''(x) = + \frac{2 \cdot x}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Gamma'(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

{82} und {83} sind wie im folgenden gezeigt wird, nur beschränkt gültig, d.h. nur für bestimmte Typen von Funktionen $\hat{\Gamma}$.

Stets gültig sind dagegen {46} und {47}, und von diesen beiden Gleichungen soll hier ausgegangen werden. Zuvor bilden wir die geraden (e) und ungeraden (o) Funktionen von G' bzw. G'' .

$$\{84\} \quad G' = G'_e + G'_o \quad \text{und} \\ G'' = G''_e + G''_o$$

Die Funktionen G'_e, G'_o, G''_e und G''_o sind durch die Gleichungen {85a-d} definiert.

$$\{85a\} \quad G'_e = \frac{1}{2} \cdot (G'(+\omega) + G'(-\omega))$$

$$\{85b\} \quad G''_e = \frac{1}{2} (G''(+\omega) + G''(-\omega))$$

$$\{85c\} \quad G'_o = \frac{1}{2} (G'(+\omega) - G'(-\omega))$$

$$\{85d\} \quad G''_o = \frac{1}{2} (G''(+\omega) - G''(-\omega))$$

Für die Durchführung der Integrationen {46} und {47} benötigen wir Informationen über das Verhalten von G' und G'' bei negativen realen Frequenzen $\omega < 0$. Dazu benutzen wir die Gleichungen {77} und {78} und die Invarianzbeziehungen {49a} und {49b}.

Man erhält:

$$\{86a\} \quad G'_e = 0$$

$$\{86b\} \quad G''_e = +G''$$

$$\{86c\} \quad G'_o = +G'$$

$$\{86d\} \quad G''_o = 0$$

Substituiert man {84} in {46} und {47}, so erhält man zwei Gleichungspaare:

$$\{87\} \quad G'(x) = +\frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot G'_o(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

$$\{88\} \quad G''(x) = -\frac{2 \cdot x}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{G''_o(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

und

$$\{89\} \quad G'_O(x) = + \frac{2 \cdot x}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{G''_e(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

$$\{90\} \quad G''_e(x) = - \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{G'_O(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

In Gleichungen {87-90} wurde die Nebraska-Konvention für $\hat{\epsilon}$ berücksichtigt, d.h. die Vorzeichen dieser Gleichungen wurden umgetauscht. {86a-d} angewandt auf {87-90} ergibt

$$\{91\} \quad G'(x) = + \frac{2 \cdot x}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{G''(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

$$\{92\} \quad G''(x) = - \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot G'(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

bzw.

$$\{93\} \quad \Delta\phi(x) = - \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot \ln(R_{123}/R_{13})^{1/2}}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega \quad \dagger)$$

$$\{94\} \quad \frac{1}{2} \ln \frac{R_{123}}{R_{13}}(\omega) = + \frac{2 \cdot x}{\pi} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\Delta\phi(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

Gleichungen {93} und {94} sind die Beziehungen, die zur Ermittlung der optischen Konstanten benutzt wurden.

†)

Zwecks größerer Übersichtlichkeit wurde in dieser Beziehung $\ln R_{123}/R_{13}$ nicht explizit als Funktion von $\hat{\epsilon}$ dargestellt.

4. Das elektrochemische und das optische Verhalten des Systems Pt/PtO/Elektrolyt ----- eine Literaturübersicht.

Die Messungen wurden am System Pt/1N Na₂SO₄, 0.01N H₂SO₄ durchgeführt. Es wurde von einem Potential, wo weder Sauerstoff - noch Wasserstoffbedeckung der Elektrode anzunehmen war (in dieser Arbeit wurde $E = 0.5 \text{ V (NHE)}$ gewählt) in einen Potentialbereich umgeschaltet, wo eine Sauerstoffablagerung auf der Elektrode stattfindet ($0.9 \text{ V} \leq E \leq 1.4 \text{ V (NHE)}$). Nach genügender Zeit - 50 s - wurde zum Anfangspotential zurückgeschaltet, dabei wurde die Sauerstoffablagerung reduziert. Die dabei auftretenden Oberflächeneffekte wurden mit Hilfe einer optischen Meßanordnung verfolgt. Aus der Konzeption der Messung wird deutlich, daß im wesentlichen folgende Effekte einen Einfluß auf die Messungen haben können.

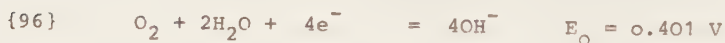
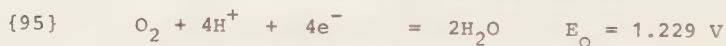
- i : Kation-Adsorption (H^+ , Na^+) an Platin und Platinoxid.
- ii : Anionadsorption (SO_4^{2-} , HSO_4^- , OH^-) an Platin und Platinoxid.
- iii : Adsorption von Wasser an Platin und Platinoxid.
- iv : Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Platinelektrode vom Potential (Elektroreflex ionseffekt oder Modulationseffekt)
- v : Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Doppelschicht vom Potential (Doppelschichteffekt)

Es ergibt sich weiterhin aus der Konzeption der Messungen, daß wichtige Effekte wie Wasserstoffadsorption und O_2 -Entwicklung nicht auftreten. Die Effekte werden deshalb in der vorliegenden Literaturübersicht nicht berücksichtigt.

Da es weit über den Rahmen dieser Arbeit gehen würde, sämtliche zum Thema Pt/PtO-Elektrode vorliegenden Arbeiten zu referieren, so soll hier nur die neueste Literatur ausführlicher diskutiert werden, d.h. die seit Vettters⁽³⁰⁾ und Hoares⁽³¹⁾ Zusammenfassungen erschienen ist. Es handelt sich hierbei in der Hauptsache um optische Untersuchungen. Die Gliederung der Übersicht schließt sich eng an die von Hoare an.

4.1. Die Pt/O₂ -Elektrode (Sauerstoffelektrode).

Die Elektrodenreaktion für die Sauerstoffelektrode in sauren Lösungen wird durch {95} , in basischen Lösungen durch {96} dargestellt.



Die Normalpotentiale erhält man aus thermodynamischen Daten.

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + T \cdot \Delta S_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = 68.317 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 39 \text{ cal/grad/mol}$$

$$\Delta G = 56.688 \text{ cal / mol} \Rightarrow E_{\text{O}} = 1.229 \text{ V}$$

4.2. Experimentelle Werte des Normalpotentials der Sauerstoffelektrode.

Experimentelle Werte des Normalpotentials sind wenig reproduzierbar ($1.0 \text{ V} \leq E_{\text{o,exp}} \leq 1.12 \text{ V}$ (NHE) und unterscheiden sich stark vom theoretischen Wert $E_{\text{o,th}} = 1.229 \text{ V}$ (NHE). Solche starken Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Werten für die reversible Sauerstoffelektrode müssen auf die Tatsache zurückgeführt werden, daß Platin nicht inert gegenüber einer O_2 -gesättigten Lösung ist. Das ist der Grund, warum sich Elektrochemiker seit der Jahrhundertwende mit diesem Problem beschäftigten und eine Unzahl von Untersuchungen durchführten, um eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden.

4.3. Die Oxidtheorie.

Diese Theorie schreibt die beobachteten Ruhepotentiale nicht einem Platin / Sauerstoff - Paar zu. Stattdessen wird die Existenz eines Platin / Platinoxid - Redox - paares angenommen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die bisher bekannten Oxide des Platins und deren Normalpotentiale. Im allgemeinen wird anerkannt, daß das thermodynamisch stabilste Oxid des Platins das Platin-(IV)-Oxid PtO_2 ist.

Pt / Pt - O	0.88 V
Pt / PtO	0.9 V
Pt / Pt(OH) ₂	0.98 V
Pt / PtO·2H ₂ O	0.95 V , 1.04 V
Pt / PtO ₂ ·2H ₂ O	0.96 V
Pt / PtO ₂ ·3H ₂ O	0.98 V
Pt / PtO ₂ ·4H ₂ O	1.06 V
Pt / PtO ₃	1.5 V
Pt / PtO ₄	1.6 V
Pt / Pt ₃ O ₄	1.11 V

Tabelle 1 : Normalpotentiale von verschiedenen Platin
Platinoxid-Redoxpaaren in sauren Lösungen
nach Hoare⁽³¹⁾

4.4. Experimentelle Prüfung der Oxidtheorie.

Wenn man das Potential einer anodisch vorpolarisier - ten Elektrode unter open-circuit (offener Stromkreis)- Bedingungen in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt, so stellt man fest, daß kein Ruhepotential gefunden wird, das den gemessenen Elektrodenpotentialen der Oxide entspricht. Viele Autoren schreiben deshalb die erhaltenen Ruhepotentiale schlecht definierten Platin-oxiden PtO_x zu. Zusammenfassend kann man sagen, daß Versuche, die Oxid-Theorie zur quantitativen Erklärung der Ruhepotentiale heranzuziehen, bei Pt und auch allen anderen Edelmetallen gescheitert sind.

4.5. Die Peroxidtheorie.

Eine Reihe von frühen Arbeiten berichten vom möglichen Auftreten von H_2O_2 bei der Sauerstoffreduktion. Der Mechanismus müßte dann nicht wie in {95} dargestellt mit H_2O sondern mit H_2O_2 als Endprodukt ablaufen. Hoare⁽³¹⁾ schreibt die Hinweise auf das Auftreten von H_2O_2 Verunreinigungen zu, das zu Lokalelementeffekten führen kann. In jüngsten Arbeiten konnte kein Peroxid an der Sauerstoffelektrode unter open-circuit-Bedingungen nachgewiesen werden. Die Peroxidtheorie wird deshalb nur noch von wenigen Arbeitsgruppen vertreten.

4.6. Schichtbildung unter galvanostatischen Bedingungen.

Einen überzeugenden Beweis für die Existenz einer Schicht, die Sauerstoff enthält, liefern galvanostatische Ladekurven. Die entstehenden Plateaus der E-t-Kurven entsprechen der Bildung einer potentialbestimmenden Spezies, die auf der Elektrode adsorbiert ist. Es empfiehlt sich dabei, möglichst in He- oder N₂-gesättigten Lösungen zu arbeiten, da man nicht Komplikationen des Systems durch Ionisierung von adsorbiertem H₂ oder Reduktion von adsorbiertem O₂ hat. Das allgemeine Schema einer Ladekurve ist in Abbildung 3 dargestellt.

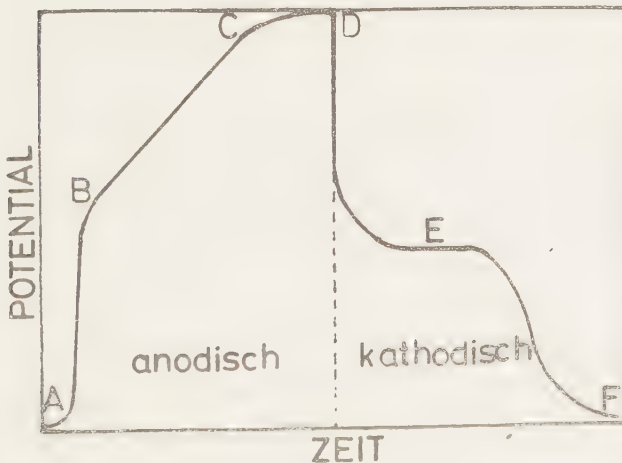


Abb. 3: Schema einer galvanostatischen Ladekurve (Pt in mit N₂ gespülter Lösung (nach Hoare (31)))

Man erkennt, daß nach der Reduktion von adsorbiertem Wasserstoff (A) das Potential schnell ansteigt (A→B). In diesem Bereich wird die Doppelschicht aufgeladen. Ab (B) ($E \approx 0.8 \text{ V (NHE)}$) zeigt die Ladekurve einen Knick und steigt linear bis (C) an, (B→C) entspricht das Gebiet der Sauerstoffadsorption/Oxidbildung. Ab (C), wo die Kurve zunehmend flacher wird, beginnt die Sauerstoffentwicklung. Wartet man einige Zeit bei (D) um den gebildeten Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen und läßt anschließend einen galvanostatischen kathodischen Strom auf die Elektrode wirken, so nimmt das Potential schnell ab. Dies entspricht der Umladung der Doppelschicht. Bei (E) ($E \approx 0.6 \text{ V (NHE)}$) bildet sich ein Haltepotential aus, was auf die Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs bzw. der Oxidschicht zurückgeführt wird. Das Haltepotential liegt meist niedriger als das entsprechende Bildungspotential bei der anodischen Ladekurve. Das deutet darauf hin, daß zur Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs bzw. der Oxidschicht eine Aktivierungsenergie notwendig ist. Das Haltepotential fällt meist mehr oder minder stark ab.

Reddy, Genshaw und Bockris^(11,27,28) zeigten durch gleichzeitige Registrierung von galvanostatischen Ladekurven und Ellipsometerintensität, daß die Filmbildung bei $0.95 < E < 1.0 \text{ V (NHE)}$ beginnt. Zu diesen Messungen ist zu sagen, daß die Empfindlichkeit ihres Ellipsometers wahrscheinlich nicht groß genug war, um Änderungen der

Ellipsometerintensität unterhalb dieses Potentials zu beobachten. Siehe hierzu auch die Bemerkungen von Greef⁽²⁹⁾.

Ord und Ho⁽³²⁾ führten im Prinzip ebenfalls galvanostatische Messungen durch, wobei die Änderungen der Elektrodenoberfläche mit Hilfe eines schnellen Ellipsometers verfolgt wurden. Die Autoren finden im anodischen Teil der Ladekurve einen Knickpunkt bei $E = 1.1 \text{ V (NHE)}$ wenn Δ gegen ψ ^{†)} aufgetragen wird. Bei der Reduktion wird nur eine einzige $\Delta \rightarrow \psi$ -Gerade beobachtet. Die Autoren schließen daraus, daß bei $E = 1.1 \text{ V (NHE)}$ eine Monoschicht vorliegt und daß von diesem Punkt an sich die optischen Konstanten der Oxidschicht, n_2 und k_2 , allmählich ändern und somit eine Änderung der $\Delta \rightarrow \psi$ - Steigung bewirken. Hingegen ist bei der Reduktion nur eine einzige Schicht anwesend. Allerdings sollte erwähnt werden, daß sich der anodische $\Delta \rightarrow \psi$ -Verlauf auch durch eine einzige Gerade darstellen ließe, da der Knickpunkt durch zwei Geraden definiert ist, die durch ganz geringe Steigungsunterschiede gekennzeichnet sind.

Durch kurzzeitiges Öffnen des Stromkreises bei bestimmten Potentialen, Registrieren der $E \rightarrow t$ -Abhängigkeiten und Extrapolieren auf $t = 0$ erhält man aus i und $E_{t \rightarrow 0}$ Tafelgeraden. Die Steigungen gegen das Potential $F(\text{NHE})$ aufgetragen, sind bis $E = 1.1 \text{ V (NHE)}$ konstant, danach steigen sie linear an.

†) Es sei daran erinnert, daß $\tan \psi \equiv Q$ ist

Ein Effekt, der sowohl bei galvanostatischen als auch bei potentiostatischen Messungen auftritt, ist die Tatsache, daß sehr viele Untersuchungen zeigten, daß das Verhältnis von anodischer Ladung zu kathodischer Ladung Q_a/Q_c größer als eins ist. Eine Vielzahl von Arbeiten beschäftigten sich mit diesem Problem und seiner theoretischen Deutung. Eine ausführliche Diskussion der Literatur bis 1968 findet sich bei Hoare⁽³¹⁾. Es scheint aber nach allerneuesten Arbeiten von Conway^(33,56) und Mitarbeiter festzustellen, daß solche gemessenen Effekte auf nur ungenügend geeignete Lösungen und Elektroden zurückzuführen sind. Theorien⁽⁵⁶⁾, nach denen sich u.a. Platin anodisch auflöst, O in Platin hineinsorbiert⁽³⁵⁾ (dermasorbierter Sauerstoff), oder H_2O_2 statt H_2O bei der Reduktion gebildet wird⁽³⁶⁾, scheinen dadurch widerlegt zu sein.

Eine Abwandlung der Ladekurven-Methode stellt die galvanostatische Puls-Methode dar. Vetter und Schulze haben kürzlich mit dieser Methode an Pt⁽³⁷⁾ und an Au⁽³⁸⁾ z.B. den Einfluß der Bildungsgeschwindigkeit auf die Schichteigenschaften untersucht.

Die pH-Abhängigkeit der galvanostatischen Ladekurven ist ausgeprägt, obwohl die Form der Ladekurven im allgemeinen erhalten bleibt (Vetter und Berndt⁽³⁶⁾). Es konnte gezeigt werden, daß die Potentiale von charakteristischen Punkten der Ladekurve mit $R \cdot T/F = 59.2$ mV (bei $T = 25^\circ C$) pro pH-Einheit verschoben sind. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei

Hoare⁽³¹⁾.

4.7. Potentiostatische Messungen.

In der Literatur finden sich hauptsächlich vier Arten von potentiostatischen Messungen:

- i : Dreiecksspannungsmessungen
- ii : Potentialsprungmessungen
- iii : steady-state - Messungen (stationäre Messungen)
- iv : Puls-Einschaltmessungen.

4.7.1. Dreiecksspannungsmessungen .

Bei dieser Methode wird das Potential einer Elektrode zwischen zwei gegebenen Potentialen mittels einer Funktionsgenerators mit konstanter zeitlicher Spannungsänderung variiert. Es werden also i→F-Kurven erhalten. Eine typische Kurve ist in Abbildung 4 enthalten

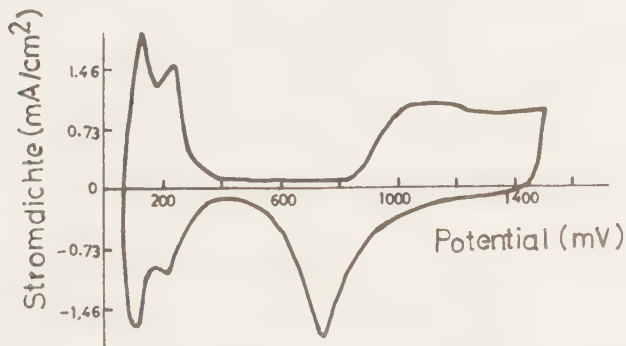


Abb.4: Typische Dreiecksspannungskurve an Pt in 2.3m H_2SO_4 bei 25 °C und einer Spannungsänderungsgeschwindigkeit von 0.5 V/s. (nach Hoare⁽³¹⁾).

Unterhalb $E=0.4$ V (NHE) werden H-Adsorptionspeaks beobachtet. Im Bereich 0.4 E 0.85 V (NHE) beobachtet man den schwachen Strom der Doppelschichtumlagerung. Man erkennt, daß eine O-Adsorption bei ungefähr $E=0.85$ V (NHE) beginnt und die Sauerstoffentwicklung ab ungefähr $E=1.4$ V (NHE) einsetzt. Die Reduktion der Sauerstoffschicht macht sich durch das Auftreten eines asymmetrischen Reduktionspeaks bemerkbar. Wie bei den galvanostatischen Messungen ist offensichtlich eine Aktivierungsenergie zur Reduktion der gebildeten O-Schichten erforderlich.

In jüngster Zeit wurde von Autoren versucht, Dreiecksspannungsmessungen mit optischen Messungen zu kombinieren. Yeager und Mitarbeiter⁽⁵⁾ untersuchten die Änderungen von $\Delta\psi$, R an Pt und Au mit Hilfe eines Modulationsellipsometers und konnten die optischen Konstanten des PtO und die Dicke der Schicht bei $\lambda = 550$ nm ermitteln. Kolb und McIntyre⁽³⁴⁾ konnten die Ergebnisse der Strommessungen bestätigen, daß die Bildung der Sauerstoffschicht beim System Pt/ $1N$ $HClO_4$ ab $E=0.8$ V (NHE) beginnt. Dies ist in Übereinstimmung mit ellipsometrischen Messungen von Greef⁽²⁹⁾, Vischer⁽⁸⁾ und Reflexionsmessungen von Koch^(39,40). Die von Bockris, Reddy, Genshaw^(11,27,28) berichtete abrupte Bildung eines Films bei $E=0.98$ V (NHE) wurde von ihnen nicht beobachtet.

Allerneueste Arbeiten von Conway und Mitarbeiter^(33,56) zeigen, daß bei extremer Beachtung der Reinhaltungsvorschriften drei anodische Strompeaks bei $E=0.89, 0.94$ und 1.04 V (NHE) unterscheidbar sind. Die drei Peaks werden

als verschiedene Platzbelegungen einer Submonoschicht erklärt: Pt_4OH , Pt_2OH , PtO . Ellipsometrische Messungen der Autoren zeigen keine unterscheidbaren Oxidspezies an, wie man vielleicht aus der Existenz der drei Strom - peaks annehmen sollte. Die ellipsometrischen Messungen zeigen aber deutliche Hysterisiserscheinungen, die auf die Umordnung von Pt-OH schließen lassen. Modulations-spektroskopische Messungen der Autoren zeigen, daß die Irreversibilität mit dem Potential zunimmt, bei $E=0.9$ V (NHE) ist der gebildete Pt-OH - Film noch total reversibel, ab $E = 1.1$ V (NHE) ist die Monoschicht erreicht und von nun an wird nur noch ein kontinuierliches Wachstum des Oxids mit dem Potential beobachtet. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen von Schultze und Vetter (37,41) zu sehen.

Bewick und Tuxford⁽⁴²⁾ überlagerten ihrer Dreiecksspannung einen 30 Hz - Rechteckimpuls und registrierten die Modulationseffekte mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers. Effekte, die auf ein beginnendes Oxidwachstum bzw. Sauerstoffadsorption ab $E = 0.55$ V (NHE) hinweisen, werden beobachtet. Das würde nochmals Greefs⁽²⁹⁾ Bemerkungen zu den Arbeiten von Bockris^(11,27,28) unterstützen.

Mit Hilfe von Dreiecksspannungsmessungen bestimmten Visscher und Blijlevens⁽⁴³⁾ den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf Oxidbildung, Oxidzusammensetzung und Oxidreduktion. Sie stellten fest, daß es bei hohen Poten -

tialen zu einer Grenzbedeckung (Plateau der $Q \rightarrow E$ - Kurven) kommt; das Grenzbedeckungspotential ist stark von der Schwefelsäurekonzentration abhängig.

Zu demselben Ergebnis kommen im Prinzip auch Biegler und Woods⁽⁴⁴⁾, die ebenfalls mit Hilfe von Potentialdiagrammen eine Grenzbedeckung feststellen. Sie schreiben diese Grenzbedeckung einer Monoschicht einer Chemisorptionsschicht zu.

4.7.2. Potentialsprungmessungen.

Hier wird unter potentiostatischen Bedingungen von einem Potential E_1 zu einem anderen Potential E_2 umgeschaltet (und zurück). Dabei wird z.B. die Reflexivitätsänderung ΔR beobachtet, $\Delta R = R_{123} - R_{13}$; bezogen auf einen Referenzwert, z.B. $R \approx R_{13}$, erhält man $\Delta R/R$ - Kurven in Abhängigkeit eines Parameters, z.B. der Wellenlänge λ oder der Photonenenergie $h \cdot \nu$.

Solche $\Delta R/R$ - Kurven in Abhängigkeit von $h \cdot \nu$ wurden von McIntyre und Kolb⁽³⁴⁾ für das System Pt/1N HClO4 für eine Reihe von Potentialen angegeben. Dabei wird eine Verschiebung der Maxima mit steigendem Potential zu niedrigeren Photonenenergien hin beobachtet, was nach Meinung der Autoren auf die Existenz eines zweiten Oxids bei höheren Wellenlängen schließen läßt.

Parsons und Mitarbeiter⁽⁴⁾ benutzen in einer kombinierten ellipsometrischen/reflexionsspektroskopischen Meßanordnung die Potentialsprungmethode um Δ, ψ, R - Änderungen in Abhängigkeit vom Sprungpotential bei verschiedenen Wellenlängen zu messen und daraus die optischen Konstanten zu ermitteln.

Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung von Parsons und Mitarbeiter⁽⁴⁵⁾ zeigt, daß der adsorbierte Sauerstoff/Oxid auf Platin zumindest teilweise reversibel adsorbiert ist. Das Maximum des reversibel gebundenen Sauerstoffs liegt nach ihren Messungen bei $E=0.9$ V (NHE). Reversibel gebundener Sauerstoff ist ihrer Meinung nach bis $E=1.5$ V (NHE) nachweisbar. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit Conways^(33,56) und Schultzes^(37,41) Ergebnissen.

Bewick⁽⁴²⁾ konnte durch Überlagerung eines 30 Hz Rechteckimpulses auf eine feste Gleichspannung $E=0.67$ V (NHE) $\Delta R/R$ in Abhängigkeit von der Impulsamplitude messen. Die Autoren konnten auch die Wellenlängenabhängigkeit der Reflektivität einer dicken Oxidschicht bestimmen. Es zeigt sich ein Maximum bei $\lambda=250$ nm für ein Oxid bei $E=1.47$ V (NHE), was in qualitativer Übereinstimmung zu der von McIntyre und Kolb angegebenen $\Delta R/R \rightarrow h\nu$ -Kurve für $E=1.5$ V (NHE) steht⁽³⁴⁾.

Nur noch von historischem Interesse sind dagegen die Messungen von Koch^(39,40,46), der als erster 1964 die Methode der Reflexionsspektroskopie auf elektrochemische Systeme wie z.B. Pt/1N H_2SO_4 und Au/CN^- anwendete.

4.7.3. Stationäre Messungen.

Hierzu gehören eine Reihe früher ellipsometrischer Messungen. Die ersten Ellipsometer brauchten wegen der schwierigen und zeitraubenden Nulleinstellung absolut konstante optische Bedingungen, d.h. das System durfte sich während der Nulleinstellung nicht mehr verändern. Diese Bedingungen erfüllt eine Messung unter stationären Bedingungen, da sich nach Umschalten auf ein Potential elektrochemisch nach längerer Zeit (≈ 15 min) ein praktisch konstanter Strom eingestellt hat, d.h. das System ändert sich elektrochemisch fast überhaupt nicht mehr. Bockris, Reddy und Genshaw machten von diesem Prinzip in einer Reihe von Arbeiten an Pt^(11,27,28), Ni⁽⁴⁷⁾ und Hg^(48,49) Gebrauch. In ihrer Arbeit beginnt die Oxidbildung/Sauerstoffadsorption bei ungefähr $E=0.9$ V (NHE), zwischen $0.6 < E < 0.9$ V (NHE) sind keinerlei Effekte zu erkennen.

Parsons und Visscher⁽⁵⁰⁾ versuchten durch ellipsometrische Messungen das von Biegler und Woods bei $E=2.2$ V (NHE) gefundene Plateau der $Q \rightarrow E$ - Kurve zu bestätigen. Sie arbeiteten ebenfalls unter stationären Bedingungen. Sie finden sowohl den Knickpunkt bei $E=1.6$ V (NHE) als auch eine Grenzbedeckung bei $E=2.0$ V (NHE). $\Delta\psi$ aufgetragen ergibt eine Gerade, d.h. das Oxidwachstum wird durch ein θ im gesamten Potentialbereich beschrieben. Der Knickpunkt bei $E=1.6$ V (NHE) wird einer Monoschicht der Struktur Pt(Metall)/Pt-O-Pt-O/Lösung

sung zugeschrieben. Der Knickpunkt bei $E=1.1$ V (NHE), der von Ord und Ho⁽³²⁾ angegeben wird, wird von ihnen nicht beobachtet.

Kim, Paik und Bockris⁽⁷⁾ bestimmten ebenfalls unter stationären Bedingungen die optischen Konstanten bei $\lambda=550$ nm und die Schichtdicke von Platinoxid, indem sie Δ, ψ, R in Abhängigkeit vom Potential ermittelten. Ihre Messungen zeigen, daß bei Potentialen $E=0.60$ V (NHE) keine signifikanten Änderungen zu beobachten sind, daß ab $E=0.6$ V (NHE) Δ langsam abnimmt, in einem stärkeren Maße ab $E=1.1$ V (NHE) und daß ab $E=0.9$ V (NHE) R und ψ mit dem Potential abnehmen.

4.7.4. Puls-Einschalt-Messungen.

Dieses Verfahren wurde von Vetter und Schultze⁽⁵¹⁾ benutzt, um den Bedeckungsgrad der Oxidschicht zu bestimmen. Sie schalteten potentiostatisch von einem Potential $E=0.0$ V (NHE) auf ein im Schichtbildungsbereich befindliches Potential um, verweilten bei diesem Potential t sec, und reduzierten galvanostatisch, um den Bedeckungsgrad θ aus der Ladung Q_c zu ermitteln. Es ließen sich bis zu sechs Oxidschichten nachweisen ($\theta=3$). Es fanden sich keine Hinweise auf Oxide höherer Valenz. Es wurden weiter - hin lineare Wachstumsgesetze {97} und {98} beobachtet.

$$\{97\} \quad Q_c = C \cdot E + A$$

(C und A hängen von der Zeit t und der Teilstromdichte i_+ ab)

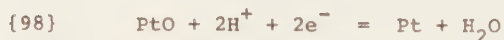
$$\{98\} \quad Q_c = \Delta q \cdot \log(t) + B$$

(Δq und B hängen vom Potential E ab)

Es wurde von den Autoren keine Änderung des Schichtdickenwachstums beobachtet (kein Plateau). Dies gilt aber nur für ein Potential von $E=2.0$ V (NHE) und 1000 sec Verweilzeit (Maximalwerte!). Es wird deshalb auf eine konstante Zusammensetzung des Oxids beim Wachstum geschlossen; die einzige Variable scheint die Schichtdicke d bzw. der Bedeckungsgrad zu sein.

4.8. Die Mischpotentialtheorie.

Wie schon im Kapitel 4.2. erwähnt, ergeben sich starke Unterschiede zwischen den experimentellen und theoretischen Werten für eine reversible Sauerstoffelektrode. Es muß daraus geschlossen werden, daß Pt und auch die anderen Edelmetalle nicht inert gegenüber Sauerstoff sind und mit dem Sauerstoff reagieren. Es gelang nicht, die beobachteten Potentiale dem Einfluß von Oxiden zuzuschreiben. Die Mischpotentialtheorie schreibt nun die gemessenen Ruhepotentiale einem Mischungspotential zu, indem nämlich an zwei verschiedenen Stellen der Elektrode zwei verschiedene Reaktionen ablaufen. Von Bockris und Mitarbeitern wurde geschlossen, daß das stationäre Ruhepotential von $E=1.06 \text{ V (NHE)}$ auf ein Mischpotential zurückzuführen sei, daß die Reaktionen {98} und {99} einschließt.



Über nähere Einzelheiten sei auch hier wieder auf Hoare (31) verwiesen.

4.9. Die Adsorption von Ionen aus der Lösung.

Adsorption von Kationen oder Anionen an einer Metalloberfläche können einen erheblichen Einfluß auf andere Umsetzungen an der Elektrode haben; sie können verzögernd, beschleunigend oder auch passivierend wirken. Man muß deshalb grundsätzlich bei Experimenten, wo mit Grundelektrolyt gearbeitet wird - in der vorliegenden Arbeit 0.01 N H_2SO_4 , 1 N Na_2SO_4 - stets mögliche Adsorptions/Desorptionseffekte der in Lösung befindlichen Ionen (hier H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , Na^+) berücksichtigen.

Adsorption kann durch eine Reihe von experimentellen Techniken studiert werden. Ein Überblick über die bis 1968 entwickelten Techniken wird von Genshaw und Chiu⁽⁵²⁾ gegeben, sie sollen hier nicht noch einmal aufgeführt werden. Hinzu kommen moderne Methoden wie ESCA⁽⁵³⁾, LEED⁽⁵⁴⁾, Feldemission⁽⁵⁵⁾, Ellipsometrie⁽¹²⁾, Reflexionsspektroskopie⁽⁸⁶⁾. Hier soll hauptsächlich ein Überblick über die optischen Verfahren gegeben werden.

4.9.1. Ellipsometrische Messungen der Ionenadsorption.⁽¹²⁾

Die Ellipsometrie bietet sich als eine ausgezeichnete Methode an, um Änderungen des Oberflächenzustandes durch Ionenadsorption beobachten zu können. Zwei Effekte können jedoch die Meßergebnisse beeinflussen und der Grund für falsche Interpretationen von Meßergebnissen sein:

i : Der Elektromodulationseffekt

ii : Der Doppelschichteffekt

Da beide Effekte sowohl Einfluß auf ellipsometrische als auch auf reflexionsspektroskopische und IRS (Internal - reflection - spectroscopy) - Experimente haben können, sollen sie hier behandelt werden.

4.9.1.1. Der Elektromodulationseffekt (Elektroreflexions- effekt).

Unter dem Einfluß eines starken Feldes, das in Form der elektrolytischen Doppelschicht fast stets beim System Metall/Elektrolyt existiert, können sich die optischen Konstanten des Metalls unmittelbar an der Grenzfläche innerhalb eines durch die Fermi-Abschirm-Länge definierten Bereiches ändern, wenn das anliegende Potential geändert wird. Dieser Effekt wurde ellipsometrisch von Buckman⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾ und reflexionsspektroskopisch von Feinleib⁽⁶⁰⁾, Hansen⁽⁶¹⁻⁶⁴⁾, McIntyre^(2,15,65-67) und Yeager⁽⁶⁸⁾ gemessen und theoretisch gedeutet. Eine zusammenfassende theoretische Deutung findet sich bei McIntyre^(2)†), der dabei die einzelnen Theorien einer kritischen Betrachtung unterwirft, und in den Diskussionsbeiträgen der „Discussion of the Faraday Society“ des Jahres 1970.

†) Die neueste Arbeit von Hansen⁽⁶⁴⁾ wird hier noch nicht diskutiert.

4.9.1.2. Der Doppelschichteffekt.

Da die elektrolytische Doppelschicht wesentliche andere Zusammensetzung als die Hauptlösung (engl.:bulk solution) besitzt, berechnete Stedman^(69,70) die optischen Effekte, die diese Unterschiede erzeugen können. Sie ging dabei von folgenden fünf Annahmen aus:

- i : Die Oberflächenüberschußladung jeder Spezies in der Lösung kann durch die Gouy-Chapman-Theorie dargestellt werden.
 - ii : Die Wechselwirkung von spezifisch adsorbierten Ionen mit dem Metall beeinflusst nicht den Beitrag der Ad-Ionen, den diese zum Brechungsindex der Doppelschicht beisteuern.
 - iii: Das Material der Doppelschichtgebiet kann so umgeordnet werden, daß es als eine optisch homogene Schicht angesehen werden.
 - iv : Die Lorentz-Lorenz-Gleichung gilt, um den Brechungsindex von nicht neutralen ionischen Lösungen zu bestimmen.
 - v : Der Brechungsindex des Metalls und der Lösung werden nicht durch das elektrische Feld in der Doppelschicht beeinflusst.
- (v) negiert praktisch die Existenz des Elektromodulations-effektes. Stedman ist mit Hilfe dieser Annahmen in der Lage, den Einfluß des Doppelschichteffektes auf Δ und ψ zu berechnen.

4.9.1.3. Ellipsometrische Untersuchungen.

Genshaw et al. studierten erstmals die Effekte von Anionenadsorption an Hg⁽⁷¹⁾ und Pt⁽⁵²⁾ mit Hilfe der Ellipsometrie. Aus letzterer Arbeit geht hervor, daß die Reihenfolge des Adsorptionsbestrebens der einzelnen Ionen sich durch nachstehende Relation {100} wiedergeben läßt.

$$\{100\} \quad \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{J}^-$$

ClO_4^- - und F^- -Adsorption sind mit ihrer Meßanordnung nicht zu erfassen. Aus ihren Messungen geht weiter hervor, daß der Bedeckungsgrad der SO_4^{2-} -Adsorption (1N H_2SO_4) bei $E=0.8$ V (NHE) $\theta=0.15$ beträgt.

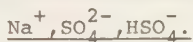
Paik, Genshaw und Bockris⁽⁷²⁾ verfeinerten das Chiu-Genshaw-Modell - es handelt sich hierbei um ein Verfahren zur Ermittlung der optischen Konstanten der Ad-Schicht - und konnten unter Verwendung des Hansen-Prostak-Modells die Beiträge von Adsorption $\delta\Delta_{\text{ads}}$ und Elektromodulation $\delta\Delta_{\text{mod}}$ zu der Gesamtänderung von Δ angeben. Für Gold⁽⁷³⁾ sind z.B. die Beiträge von Br^- -Adsorption und Elektromodulation ungefähr gleich.

4.9.2. Reflexionsspektroskopische Untersuchungen⁽²⁾.

Ebenso wie die Ellipsometrie liefert die Reflexionsspektroskopie wertvolle Informationen über den Zustand der Ad-Schicht. Von Parsons⁽⁴⁾ wurde die Adsorption von Halogenid-Anionen an Pt und Au untersucht. Ihre Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Radiotracermessungen^(74,75) und elektrochemischen Messungen, aber nicht mit den ellipsometrischen Messungen von Chiu und Genshaw⁽⁵²⁾. Der Grund für diese Differenz liegt wahrscheinlich in der Annahme von Chiu und Genshaw begründet, daß die optischen Effekte einzig der Änderung des Brechungsindex der Doppelschicht zuzuschreiben sind, d.h. daß der Elektromodulationseffekt nicht mitberücksichtigt wurde.

Takamura et al. untersuchten in einer Reihe von Arbeiten die Adsorption von Halogeniden^(76,77), Phosphat⁽⁷⁷⁾, Sulfat⁽⁷⁷⁾ und Nitrat⁽⁷⁷⁾ an Au.

4.9.3. Weitere Untersuchungen über Adsorption von



Leider gibt es nicht sehr viel Arbeiten auf diesem Gebiet. Na^+ ist elektrostatisch an Pt gebunden, wie aus Radiotracermessungen hervorgeht⁽⁷⁴⁾. Über die Adsorption von SO_4^{2-} existieren unterschiedliche Angaben, siehe hierzu Genshaw⁽⁵²⁾ und Parsons⁽⁴⁾. Wie aus Visschers⁽⁴³⁾ Messungen hervorgeht, spielt SO_4^{2-} bzw. HSO_4^- Adsorption an Platin eine erhebliche Rolle bei der Sauerstoffablagerung (sie wird verzögert), Sauerstoffschichtreduktion (sie wird ins kathodische verschoben) und Zusammensetzung (es wird ein Pt-Oxosulfat $\text{PtO}_x(\text{H}_2\text{SO}_4)_y$ gebildet, x und y variieren ja nach Elektrolytkonzentration).

4.10. Die Adsorption von Wasser an Platin⁽⁹³⁾.

Bei spezifischer Adsorption von Ionen bzw. Neutramolekülen findet eine Desorption von H_2O -Molekülen an der Oberfläche statt. Die Beweglichkeit der adsorbierten H_2O - Moleküle ist deshalb ausschlaggebend für die Kinetik von Adsorptionsvorgängen. Weiterhin werden die elektrostatischen Eigenschaften der Doppelschicht, wie Doppelschichtkapazität und ihre Frequenzabhängigkeit durch die adsorbierte Wasserschicht bestimmt.

Der Einfluß des adsorbierten Wassers auf Elektrodenvorgänge an Pt⁽⁹³⁾ und Au⁽⁷⁸⁾ wurde von Schultze untersucht. Er verwendete dazu tritiummarkiertes Wasser. Die Untersuchungen ergaben, daß

- i : die blanke Platinelektrode wie auch die oxidbedeckte Platinelektrode von einer etwa monomolekularen Wasserschicht bedeckt sind ,
- ii : die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches HTO gegen H_2O vom Bedeckungsgrad θ abhängig ist (für $\theta \approx 0.5$ ergibt sich eine Temkin-Isotherme), vom Potential unabhängig ist, vom pH im sauren und neutralen Bereich unabhängig ist und vom pH im alkalischen stark abhängig ist (ab $pH > 10$)

starke Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit),

- iii : im sauren und neutralen Milieu die bimolekulare Reaktion {101}



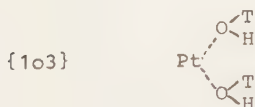
und im alkalischen Milieu die bimolekulare Reaktion {102}



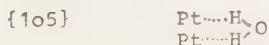
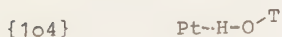
geschwindigkeitsbestimmend sind,

- iv : die Adsorptionseenthalpie mindestens 23 kcal/mol beträgt, demzufolge Chemisorption angenommen werden muß (das 5d-Orbital des Platin ist in Wechselwirkung mit dem sp^2 -Orbital des Wassers)

- v : aus bindungstechnischen Gründen die Struktur {103}



vorliegen muß, dagegen nicht die Strukturen {104} und {105}



Vor allem auf Grund von {iv} und {v} wird gefolgert, daß alle Adsorptionsreaktionen, die zu einem nennenswerten Bedeckungsgrad führen, bi-oder mehrmolekulare Adsorptionsreaktionen vom Typ der Gleichung {1o6} sind



Da die monomolekulare Reaktion {1o7} nur sehr langsam verläuft



und deshalb der Anteil an freier Elektrodenoberfläche klein ist, ist die Hemmung der Adsorptionsprozesse nicht auf Hemmung der Dehydratisierungsprozesse der zu adsorbierenden Substanz, sondern auf die Hinderung der Wasserdesorption zurückzuführen.

4.11. Die optischen Konstanten des Platinoxids/
adsorbierter Sauerstoff.

Visscher bestimmte als erste ellipsometrisch die optischen Konstanten des Platinoxids bei $\lambda=546$ nm zu $\hat{n} = 3 - 1.5 \cdot i$, dabei wurde eine aus coulometrischen Daten gewonnene Schichtdicke d verwendet (8). Durch Vergleich mit den optischen Konstanten von chemisch präparativ hergestelltem $PtO \cdot H_2O$ mit dem Brechungskoeffizienten $2.6 \leq n \leq 2.65$ und $Pt \cdot 4H_2O$ mit dem Brechungskoeffizienten $n=1.97$ folgte sie, daß es sich um PtO handelte.

Reddy, Genshaw und Bockris⁽²⁷⁾ bestimmten den Brechungsindex zu $n=3.3$ im sichtbaren Bereich und den Absorptionskoeffizienten k zu $3 \leq k \leq 4$, d.h. in derselben Größenordnung wie der Absorptionskoeffizient des Pt .

In einer späteren Arbeit⁽¹¹⁾ nehmen dieselben Autoren unter Berufung auf Visschers⁽⁸⁾ Daten für das $PtO \cdot H_2O$ an, daß sich die optischen Eigenschaften des chemisch und des elektrochemisch erzeugten Oxids nicht unterscheiden und erhalten jetzt $\hat{n}=2.625-1.5 \cdot i$ ($\lambda=546$ nm)

Kolb und McIntyre⁽³⁴⁾ erhielten aus reflexionsspektroskopischen Untersuchungen $\hat{n}=2.8-0.7 \cdot i$ ($\lambda=546.1$ nm)

Barret und Parsons⁽⁴⁾ beziehen sich wieder auf Vis-
schers Annahmen über die Dichte und die coulometri-
schen Beziehungen und erhalten folgende Werte

$$\lambda=250 \text{ nm} \quad \hat{n}=2.4-2.0 \cdot i$$

$$\lambda=290 \text{ nm} \quad \hat{n}=2.9-1.6 \cdot i$$

$$\lambda=350 \text{ nm} \quad \hat{n}=3.1-1.4 \cdot i$$

$$\lambda=400 \text{ nm} \quad \hat{n}=3.0-1.7 \cdot i$$

Diese Werte werden als konsistent mit denen von Vis-
scher angesehen⁽⁸⁾.

Parsons und Visscher⁽⁵⁰⁾ finden in einer späteren Ar-
beit $\hat{n}=3.05-1.35 \cdot i$ ($\lambda=546 \text{ nm}$), wieder unter der Annah-
me, daß der Film die Dichte von PtO hat.

Kim, Paik und Bockris⁽⁷⁾ geben in einer Arbeit, die von
keinerlei Annahmen ausgeht, d.h. Δ, ψ, R werden gemessen,
 $\hat{n}=2.8-1.7 \cdot i$ an ($\lambda=546 \text{ nm}$).

Cahan, Horkans, Yeager⁽⁵⁾ geben schließlich $\hat{n}=3.45-1.53 \cdot i$
an und stellen eine gute Übereinstimmung mit Visschers
(50) und Parsons⁽⁴⁾ Werten fest.

Die Abhängigkeit der optischen Konstanten der Oxid -
schicht von der Photonenenergie ist in Form der $\epsilon', \epsilon'' \rightarrow$
 $h \cdot \nu$ -Abhängigkeit von McIntyre und Kolb⁽³⁴⁾ dargestellt
worden. Eine $n, k \rightarrow h \cdot \nu$ -Darstellung von Kolb⁽⁷⁹⁾ ist in Abb.
5 zu sehen.

Ord und Ho⁽³²⁾ geben direkt keine optischen Konstanten an, sondern nur zwei $n+k$ -Kurven, bei denen jeder Punkt einer bestimmten Dicke entspricht. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die eine Kurve $\hat{n}=(1.5-3.5) - (0.0 \text{ bis } 0.9) \cdot i$ zuläßt, die zweite Kurve dagegen Werte $\hat{n}=(1.5-2.4) - (1.8 \text{ bis } 2.5) \cdot i$ ($\lambda=632.8 \text{ nm}$)

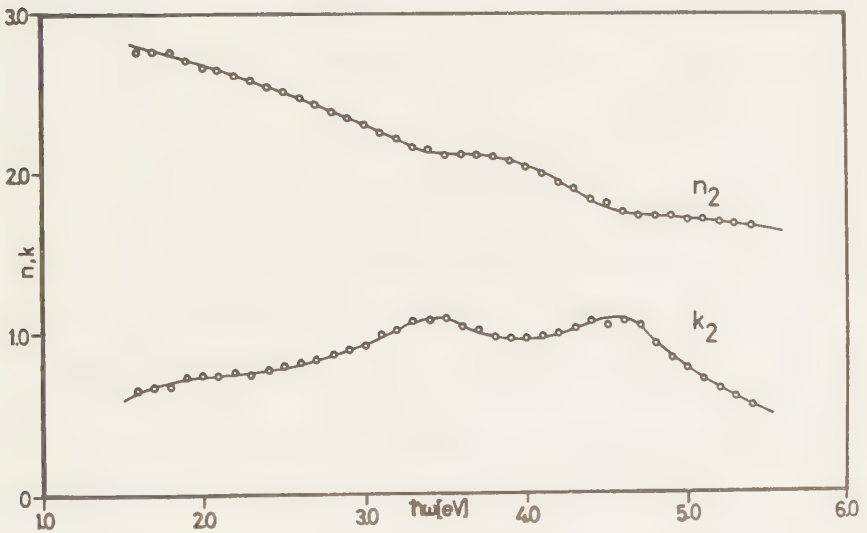


Abb. 5: Die optischen Konstanten des Platinoids bei $E=1.5 \text{ V(NHE)}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h \cdot \nu$, nach Kolb⁽⁷⁹⁾

4.12. Die Natur der Sauerstoffschicht.

Über die Natur der Sauerstoffschicht gibt es in der Literatur verschiedene Auffassungen. Die Literatur zu diesem Thema ist bis zum Jahre 1967 bei Hoare⁽³¹⁾ referiert. Hier soll deshalb nur auf die seitdem erschienene Literatur näher eingegangen werden.

Biegler und Woods⁽⁴⁴⁾ sowie Hoare⁽³¹⁾ sprechen im Prinzip von vier verschiedenen Auffassungen, die in der Literatur vertreten werden.

- i : Sauerstoff wird chemisorbiert, der Bedeckungsgrad ist größer eins.
- ii : Sauerstoff wird chemisorbiert, wenn der Bedeckungsgrad eins erreicht ist, werden die Sauerstoffatome im Pt-Gitter absorbiert (Dermasorption)
- iii : Chemisorption geschieht unterhalb $E=1.4V(NHE)$, darüber, d.h. $\Theta > 1$, wird die Schicht als Phasenoxid aufgefaßt.
- iv : Die Sauerstoffschicht wird als Phasenoxid konstanter Zusammensetzung aufgefaßt.

Hierbei versteht man unter Chemisorption eine Bindung zwischen Sauerstoff und Pt-Oberfläche, ohne daß das Metallgitter gestört wird; unter Dermasorption (Pt-O-Leigerung und aufgelöster Sauerstoff sind weitere Bezeichnungen, die man in der Literatur findet) eine fe-

ste Lösung des Sauerstoffs in Platin, ohne daß sich eine stöchiometrische Verbindung bildet, und unter Phasenoxid eine Verbindung konstanter Zusammensetzung, definierter Gitterstruktur und definierten thermodynamischen Eigenschaften.

Biegler und Woods⁽⁴⁴⁾ schließen aus ihren $Q_{ox} \rightarrow E$ -Kurven, die einen Knickpunkt bei $E=1.6$ V (NHE) und ein Plateau ab $E=2.2$ V (NHE) zeigen, daß es sich um chemisorbierten Sauerstoff handelt, dessen Monoschicht ab $E=2.2$ V (NHE) einer Bedeckung von 2,66 Sauerstoffatomen pro Platinatomen entspricht. Der Knickpunkt bei $E=1.6$ V (NHE) wird einem Heterogenitätseffekt zugeschrieben. Die Autoren glauben nicht, daß Dermisorption einen bedeutenden Beitrag zu Q_{ox} liefert, da keinerlei entsprechendes Verhalten bei der Reduktion beobachtet wird. Die Autoren beobachten weiterhin, daß unter harten Oxidationsbedingungen kein Plateau gebildet wird. Zusammenfassend ist zu sagen, daß aus der Existenz eines Plateaus auf eine chemisorbierte Monoschicht geschlossen wird.

Parsons und Visscher⁽⁵⁰⁾ beobachten ebenfalls ein Plateau ab $E=2.0$ V (NHE) und einen Knickpunkt bei $E=1.6$ V (NHE). Δ gegen Ψ aufgetragen, ergibt im gesamten Potentialbereich $0.8 \leq E \leq 2.5$ V (NHE) eine Gerade, was auf konstante Zusammensetzung der Schicht schließen läßt. Sie interpretieren die Sauerstoffschicht als eine PtO -Struktur mit der c-Achse rechtwinklig zur Oberfläche

und der Struktur Pt(Metall)/Pt-O-Pt-O/Lösung. Der Knickpunkt bei $E=1.5$ V (NHE) wird der Bedeckung 1 Sauerstoffatom pro Platinatom zugeschrieben.

Visscher und Blijlevens⁽⁴³⁾ untersuchten den Einfluß der H_2SO_4 -Konzentration auf die Grenzschichtbedeckung. Die Autoren schließen, daß mit wachsender H_2SO_4 -Konzentration das zweite O-Atom der Schicht

$$/Pt-O-Pt-O/$$

durch ein SO_4^{2-} -Spezies ersetzt wird:



Reddy, Genshaw und Bockris^(11,27,28) vermuteten ein Phasenoxid mit konstantem n , was aber von Greef bezweifelt wurde⁽²⁹⁾.

Kim, Paik und Bockris⁽⁷⁾ zeigten, daß ein kontinuierlich mit dem Potential wachsendes Oxid entsteht, dessen optische Konstanten sich nicht mit dem Potential ändern. Sie zeigten auch, daß eine mögliche Erklärung für $k \neq 0$, nämlich Anisotropie der Oberfläche und/oder Wechselwirkung des adsorbierten Sauerstoffs mit dem Platinatom, nicht gelten kann, da diese Effekte mit wachsender Schichtdicke abnehmen sollten, was offensichtlich nicht der Fall ist.

Schultze und Vetter^(37,51) nehmen ebenfalls an, daß der Hauptteil des gebundenen Sauerstoffs als Oxid angesehen werden kann. Sie folgern dies aus:

- i : der Korrosion des Platin bei anodischer Polarisation, die beweist, daß die Pt-Ionen beweglich sind und ein Oxid bilden können ,
- ii : der Korrosion des Platin bei der Reduktion,
- iii : der Aufräuhung des Platins bei der Reduktion des Oxids.

Auf Grund der pH-Abhängigkeit der Stromdichte müssen Sauerstoffionen/Hydroxylionen als Zwischenprodukte auftreten, die die Sulfationen von der Elektrode verdrängen. Aus Kapazitätsdaten schließen die Autoren, daß nicht mehr als 10% des Sauerstoffs reversibel adsorbiert sind. Dies würde mit den Beobachtungen von Parsons und Conway übereinstimmen. Wäre der Sauerstoff dagegen nur chemisorbiert, dann müßte die Stromdichte mit wachsendem Bedeckungsgrad kleiner werden, das Gegenteil wird tatsächlich beobachtet. Weiterhin ist das Haltepotential der kathodischen Ladekurve nur wenig mehr positiv als das von dicken Oxidkurven.

Conway⁽⁵⁶⁾ und Koszłowska-Angerstein⁽³³⁾ konnten kürzlich durch Messungen an polykristallinem Platin zeigen, daß drei bevorzugte Submonoschichtstrukturen Pt_4OH , Pt_2OH und PtOH bei $E=0.89, 0.95$ und 1.04 V (NHE) exi-

stieren. Es handelt sich dabei weniger um spezifische stöchiometrische Verbindungen sondern um durch die Geometrie der Untergitter der Pt-Oberfläche bedingte Strukturen. Diese Strukturen sind anfänglich reversibel, werden aber irreversibel bei höheren Potentialen oder Halten des Potentials oberhalb 0.9 V (NHE). Die reversible Komponente gibt bei $E=0.9$ V (NHE) maximale Antwortsignale sowohl für Reflexionsspektroskopische als auch für Wechselstrommessungen. Die zunehmende Irreversibilität wird durch einen Platz austausch Mechanismus erklärt. Die irreversible Komponente bildet sich schon unterhalb der Monoschicht Pt-OH. Sie wird bei weniger positiven Potentialen reduziert und ist schuld an der charakteristischen Hysterese zwischen Oxidbildung und Oxidreduktion an Platin.

4.13. Der Mechanismus der Schichtbildung.

Der Mechanismus der Oxidbildung ist am Platin ausführlich diskutiert worden. Eine Zusammenfassung der Arbeiten bis 1967 findet sich bei Hoare⁽³¹⁾. Hierzu läßt sich sagen, daß nur wenig übereinstimmende Ansichten über den Mechanismus vertreten werden. Ein Grund dafür scheint in der Tatsache zu liegen, daß sehr viele Autoren mit einschränkenden, vorgefaßten Meinungen über Mechanismus der Oxidbildung und Konstitution des Oxids an die Arbeit gingen und nur nach experimentellen Hinweisen suchten, die ihre Arbeitshypothese bestätigten. Als ein Beispiel unter vielen soll nur die Arbeit von Biegler und Woods⁽⁴⁴⁾ zitiert werden, die allein aus der Existenz eines Plateaus der $Q \rightarrow E$ - Kurve folgerten, daß der Sauerstoff chemisorbiert sei, daß eine Monoschicht existiere und daß das manchmal von ihnen beobachtete weitere Wachstum der Schicht dann auf ein Oxid schließen läßt.

Erst neuere Arbeiten von Vetter und Schultze^(37,51), Ord und Ho⁽³²⁾ sowie Conway und Mitarbeitern^(33,56) haben auf Grund ihres umfangreichen experimentellen Materials Licht in Mechanismus und Kinetik der Oxidbildung bringen können. Weaver⁽⁸⁰⁾ diskutierte kürzlich in einem Übersichtsartikel diese Arbeiten und stellte dabei die übereinstimmenden Ergebnisse und Ansichten dieser Autoren heraus.

4.13.1. Der reversibel adsorbierte Sauerstoff.

Sowohl Vetter und Schultze^(37,51) als auch Con-
 way⁽⁵⁶⁾ als auch Parsons⁽⁴⁵⁾ finden Hinweise auf
 reversibel adsorbierten Sauerstoff. Vetter und
 Schultze messen bei Potentialen $E \geq 1.1$ V (NHE) und
 finden aus Kapazitätsbetrachtungen 10 % Anteil
 an reversibel adsorbiertem Sauerstoff.

Conways Messungen beginnen schon bei Potentialen
 wo $\theta \approx 0$ ist. Er folgert aus seinen Meßergebnissen
 etwa 25 % Anteil an reversibel adsorbiertem Sauer-
 stoff.

Parsons zeigte, daß reversibel adsorbierter Sauer-
 stoff bis zu einem Potential $E \approx 1.5$ V (NHE) nachge-
 wiesen werden kann.

4.13.2. Der High-Field Mechanismus.

Ein High-Field Mechanismus ist dadurch charakterisiert , daß unter dem Einfluß eines hohen Feldes als erster Schritt Platzwechsel zwischen Sauerstoff und Platin stattfindet;danach erfolgt Wanderung der Ionen unter dem Einfluß des Feldes.Wie Ord⁽³²⁾ bereits hinweist, liefern Tafelgeradensteigungen und Schichtdickenmessungen Informationen, um zwischen Feld-begrenzten und Potential-begrenzten Prozessen zu unterscheiden.

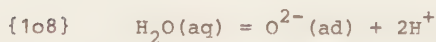
Ord und Mitarbeiter schließen aus ihren Messungen , daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine Ionenwanderung durch die Schicht unter dem Einfluß eines starken Feldes darstellt.Sie kommen deshalb zu einem Verhalten dünner PtO-Filme,das denen von dicken Oxidfilmen an Fe⁽⁸¹⁾ und Ti⁽⁸²⁾ ähnlich ist.Die Autoren geben aber keinen präzisen Mechanismus für die Bildung der Oxidschicht an.

Unabhängig davon schlossen Vetter und Schultze aus ihren Messungen ebenfalls auf einen High-Field Mechanismus bei Au⁽³⁸⁾ und Pt^(37,51).Sie erhielten aus galvanostatischen Pulsmessungen bei konstantem Bedeckungsgrad lineare Tafelgeradenbeziehungen,deren Steigungen mit dem Bedeckungsgrad anstiegen.

4.13.3. Der Mechanismus der Platinoxidbildung.

Vetter und Schultze erklären ihre Ergebnisse durch folgendes Modell:

Sauerstoff-Ionen werden aus der Elektrolytlösung in einer Gleichgewichtsreaktion chemisorbiert.



Anschließend findet Platztausch zwischen den adsorbier-ten Sauerstoffionen und den Platinionen statt. Dieser Prozeß ist geschwindigkeitsbestimmend und hängt von der Feldstärke ab. Er findet in der inneren Helmholtz-schicht statt. Dickere Oxidschichten werden in einer ähnlichen Platzaustauschreaktion an der Metall/Oxid - und Oxid/Elektrolyt-Phasengrenze gebildet. Diesem Platzwechsel folgt eine Wanderung von Platin- und Sauerstoff-ionen über Zwischengitterplätze oder Leerstellen in einem elektrischen Feld.

Conway und Koszłowska-Angerstein^(33, 56) erklären ihre Ergebnisse durch folgendes Modell

Bei 0.72 V ≤ E ≤ 0.90 V (NHE) ist die folgende Reaktion wirksam.



Hierbei findet die Elektrosorption der OH⁻-Spezies an freien Plätzen der Platinoberfläche statt.

Nachfolgend findet vor allem bei Potentialen $E > 0.9$ V (NHE) die Platz austauschreaktion {110} statt



Die zunehmende Irreversibilität der Reduktion der Oberflächenoxide $\text{Pt}_4\text{OH} \rightarrow \text{Pt}_2\text{OH} \rightarrow \text{PtOH}$ wird dem zunehmenden Einfluß des Platz austausches zugeschrieben, da die den einzelnen Oxiden zuschreibbaren Subgitterstrukturen zunehmend besetzt sind. Bei $E \approx 1.1$ V (NHE) wird eine Monoschicht angenommen, was auch durch Ords⁽³²⁾ Messungen bestätigt wird.

Alternative andere Mechanismen und die Grenzen des einfachen Ionentransportmodells werden bei Weaver⁽⁸⁰⁾ diskutiert und sollen hier nicht weiter behandelt werden.

4.14. Die Reduktion der Oxidschicht.

Auffallend bei potentiostatischen und galvanostatischen Messungen ist die Hysteresis zwischen Filmbildung und Filmreduktion. Sie ließ Conway und Mitarbeiter auf den Sauerstoff/Hydroxyl -Einbau über einen Platzwechselmechanismus schließen. Vetter und Schultze finden, daß die Tafelgeradensteigung bei der Reduktion unabhängig vom Bedeckungsgrad ist und folgern daraus, daß die Reduktion des Platinoxidfilms nach demselben Mechanismus wie die Filmbildung abläuft, daß aber der Angriff stets nur an den Kanten von Oxidinseln erfolgt (Inselmechanismus⁽³⁸⁾).

Conway und Mitarbeiter finden, daß der Reduktionsprozeß sich aus drei verschiedenen Teilprozessen zusammensetzt, die von der Zeit, dem Potential und der Temperatur abhängen.

i : Quasireversible Reduktion von adsorbiertem OH Spezies (PtOH) oder/und einigen OHPt-Gitter - platzspezies.

ii : Reduktion von OHPt-Spezies.

iii : Reduktion von O-Pt Spezies bei $E > 1.1$ V (NHE)

Alle diese drei Teilmechanismen sind nach Meinung der Autoren mit Hilfe folgender Experimente nachweisbar:

iv : Reduktion bei niedriger Temperatur ergibt auflösbare Stufen, d.h. schnelle reversible und langsame irreversible Komponenten.

v : Die OHPt und OPt -Spezies werden bei negativen Potentialen reduziert als die reversiblen PtOH-Spezies.

5. Numerische Auswertung.

5.1. Die Behandlung der Meßwerte.

Es werden grundsätzlich Intensitätsunterschiede gemessen, d.h. die relative Reflektivität $\Delta R/R_{13}$ bzw. R_{123}/R_{13} muß aus diesen Meßwerten ausgerechnet werden. Die Intensität des registrierten Lichtes wird beim Potential E_1 ohne Schicht auf 100 % Transmission eingestellt, das Umschalten auf das Potential E_2 mit Schicht führt zu einer Intensitätsänderung $\Delta I < 0$. Da das Licht zweimal auf die Elektrode auftrifft (siehe Meßanordnung), gilt folgende Beziehung:

$$\{111\} \quad I(E_1) = 1 = I_0 \cdot R_{13}^2$$

$$\{112\} \quad I(E_2) = 1 + \Delta I = I_0 \cdot R_{123}^2$$

$$\{113\} \quad \frac{R_{123}}{R_{13}} = \sqrt{\frac{1+\Delta I}{1}} = \sqrt{1+\Delta I} \quad 0 < \Delta I < 1$$

$$\{114\} \quad \Delta I = \frac{\Delta I (\%)}{100}$$

$$\{115\} \quad \frac{1}{2} \ln \frac{R_{123}}{R_{13}} = \frac{1}{2} \cdot \ln \sqrt{1+\Delta I}$$

ΔI kann nach der in Kapitel 7 vorgestellten Methode aus den Meßkurven erhalten werden.

5.2. Die numerische Ermittlung von ε_2' und ε_2'' .

Ausgehend von {77} und {78} erhält man zwei Gleichungspaare für $\frac{1}{2} \cdot \ln(R_{123}/R_{13})$ und $\Delta\phi$. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß $\frac{1}{2} \cdot \ln(R_{123}/R_{13})$ die gemessene Größe darstellt, während $\Delta\phi$ die errechnete Größe ist.

Nach einigen Umformungen erhält man :

$$\{116\} \quad C_1 \cdot \varepsilon_2' + C_2 \cdot \varepsilon_2'' + C_3 = 0$$

$$\{117\} \quad C_4 \cdot \varepsilon_2' + C_5 \cdot \varepsilon_2'' + C_6 = 0$$

hierbei sind

$$C_1 = \frac{A}{B} (-\varepsilon_3'')$$

$$C_2 = \frac{A}{B} (\varepsilon_3' - \varepsilon_1')$$

$$C_3 = \frac{A}{B} (\varepsilon_1' \cdot \varepsilon_3'') - \frac{1}{2} \ln \frac{R_{123}}{R_{13}}$$

$$C_4 = -\frac{A}{B} (\varepsilon_1' - \varepsilon_3')$$

$$C_5 = -\frac{A}{B} (-\varepsilon_3'')$$

$$C_6 = -\frac{A}{B} (-\varepsilon_1' \cdot \varepsilon_3' + \varepsilon_3'^2 + \varepsilon_3''^2) - \Delta\phi$$

$$A = 4 \cdot \pi \cdot \frac{d}{\lambda} \cdot n_1 \cdot \cos \alpha_1$$

$$B = (\varepsilon_1' - \varepsilon_3')^2 + (\varepsilon_3'')^2$$

Aus {116} und {117} erhält man

$$\{118\} \quad \varepsilon_2' = \frac{C_3 \cdot C_5 - C_2 \cdot C_6}{C_2 \cdot C_4 - C_1 \cdot C_5}$$

$$\{119\} \quad \varepsilon_2'' = \frac{C_1 \cdot C_6 - C_3 \cdot C_4}{C_2 \cdot C_4 - C_1 \cdot C_5}$$

In A steckt noch die optische Dicke d , die nicht bekannt ist. Da man zur Bestimmung von $\varepsilon_2', \varepsilon_2'', d$ drei Gleichungen braucht, ist man bei dem hier vorgestellten Verfahren gezwungen, sinnvolle Annahmen über d zu machen, um ε_2' und ε_2'' zu erhalten.

5.3. Das tail-fitting Problem.

Wie aus Gleichungen {93} und {94} hervorgeht, muß zur Durchführung der Integration die Abhängigkeit von $\ln(R_{123}/R_{13})$ bzw. $\Delta\phi$ von ω im gesamten Frequenzbereich bekannt sein ($0 < h \cdot \nu < \infty$). Gemessen wurde dagegen im Bereich $1400 \text{ nm} \hat{=} 0.89 \text{ eV}$ bis $200 \text{ nm} \hat{=} 6.19 \text{ eV}$. Es bleibt daher das Problem, welche Werte $\ln(R_{123}/R_{13})$ in den Bereichen $h \cdot \nu < 0.89 \text{ eV}$ und $h \cdot \nu > 6.19 \text{ eV}$ annimmt.

5.3.1. Der Bereich $h \cdot \nu < 0.89$ eV.

McIntyre, Aspnes, Kolb^(15,34,83) zeigten, daß im Bereich langer Wellenlängen wegen $\frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \approx \text{konst.}$

$\Delta R/R$ nur noch umgekehrt proportional λ ist.

Dieses Verhalten wird auch im Bereich $1100 < \lambda < 1350$ nm beobachtet, ab $\lambda > 1360$ nm bricht die Kurve stark ab, d.h. $\Delta R/R$ geht gegen null. Dies wird auf die Eigenabsorption des Wassers zurückgeführt, die dazu führt, daß das Licht nicht mit der Elektrodenoberfläche in Berührung kommt. Nach $\lambda > 1500$ nm kann man wieder $\Delta R/R$ -Effekte beobachten, die größer null sind und linear mit der Wellenlänge abnehmen. Es wurden deshalb Meßwerte im Bereich $1140 \leq \lambda \leq 1340$ nm genommen, um den linearen "Schwanz" durch lineare Regression an ein Polynom zweiter Ordnung zu erhalten.

5.3.2. Der Bereich $h \cdot \nu > 6.19$ eV.

Schwieriger wird der Fall, wenn es sich um den Bereich $h \cdot \nu > 6.19$ eV handelt. Verschiedenste Verfahren sind vorgeschlagen worden. Sie werden ausführlich bei Stern⁽⁸⁴⁾ und Schmidt⁽⁸⁵⁾ diskutiert. In der vorliegenden Arbeit wurde von zwei Arbeitshypothesen ausgegangen:

- i : Im Bereich $h \cdot \nu > 6.19$ gibt es keine positiven $\Delta R/R$ -Werte, solche Werte wären auch unwahrscheinlich.
- ii : Es gibt im unmittelbaren Bereich $h \cdot \nu > 6.19$ eV keine weiteren $\Delta R/R$ -Maxima, etc., d.h. die Phasendifferenz $\Delta \phi$ wird nicht mehr in ihrer Form und Gestalt geändert werden sondern höchstens in ihrer relativen Lage. Höher energetische Peaks haben sowieso nur noch einen geringen Einfluß auf die Phase⁽⁸⁶⁾, d.h. die Verfälschung der Meßergebnisse ϵ_2' und ϵ_2'' ist nur gering.

Durch Fitten der Meßergebnisse im Bereich $200 \text{ \AA} \geq \lambda \geq 1400$ nm an ein Polynom 20. Ordnung wurden so auch Werte $\Delta R/R$ im Bereich $h \cdot \nu > 6.19$ eV erhalten. Da wo das Polynom positive Werte ergab, wurden diese gemäß (i) Null gesetzt. Es zeigt sich, daß ein Polynom 20. Ordnung ausreicht, um befriedigende Reproduzierbarkeit der ϵ_2' und ϵ_2'' -Werte zu erhalten.

5.4. Der Integrationsalgorithmus.

Es wurde mit zwei Algorithmen gearbeitet. Beide lieferten praktisch identische Ergebnisse. Der erste war die gewöhnliche Simpsonintegration, der zweite ein von de Vries⁽²³⁾ angegebener Algorithmus, der im Prinzip auf einer Simpsonintegration beruht, aber im Bereich des Cauchyschen Hauptwertes den Integranden in eine Reihe entwickelt und dann integriert. Die Arbeit von de Vries ist, was den Algorithmus betrifft, leider voller Druckfehler.

Bei der Rücktransformation zwecks Überprüfung ob ein Blaschkeprodukt angewendet werden muß, stehen Phasenwerte zwischen 0 und 10 eV zur Verfügung. Die restlichen Phasenwerte kann man nach de Vries erhalten⁽²³⁾, wenn man Gebrauch von der Beziehung {120} macht

$$\{120\} \quad \lim_{\omega \gg \omega_{WP}} \Delta\phi = \frac{A}{\bar{\omega}^2 - \omega^2}$$

A und $\bar{\omega}$ sind Konstanten.

Diese Beziehung gilt nur in hinreichender Entfernung vom Hauptwendepunkt WP der Phasendifferenz $\Delta\phi$.

Durch Auftragen von $1/\Delta\phi + \omega^2$ erhält man, wenn man Phasenwerte zwischen 9.8 und 10 eV nimmt, A und $\bar{\omega}$.

$$\{121\} \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{R_{123}}{R_{13}} = \frac{2 \cdot x}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Delta \phi(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega$$

$$= \frac{2 \cdot x}{\pi} \left[\int_0^B \frac{\Delta \phi(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega + \int_B^{\infty} \frac{\Delta \phi(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega \right]$$

$$\{122\} \frac{2 \cdot x}{\pi} \int_B^{\infty} \frac{\Delta \phi(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cdot d\omega = \frac{2 \cdot x \cdot A}{\pi} \int_B^{\infty} \frac{d\omega}{(x^2 - \omega^2)(\omega^2 - \omega^2)}$$

$$= \frac{A}{\pi \cdot (x^2 - \omega^2)} \cdot \left[\ln \left| \frac{\bar{\omega} + B}{\bar{\omega} - B} \right| - \frac{x}{\bar{\omega}} \cdot \ln \left| \frac{x + B}{x - B} \right| \right]$$

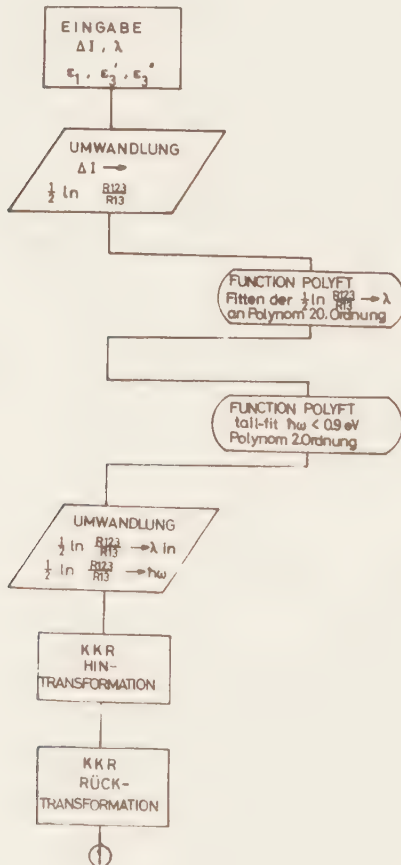
B = 10 eV ist die benutzte obere Integrationsgrenze.

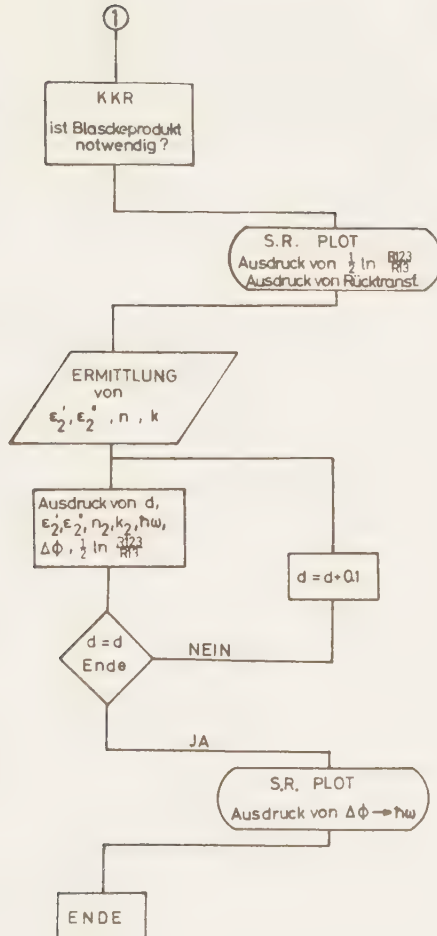
$$\{123\} \frac{1}{2} \cdot \ln \left(\frac{R_{123}}{R_{13}} \right) = \frac{2 \cdot x}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Delta \phi(\omega)}{x^2 - \omega^2} d\omega + \frac{A}{(x^2 - \omega^2)} \left[\ln \left| \frac{\bar{\omega} + B}{\bar{\omega} - B} \right| - \frac{x}{\omega} \cdot \ln \left| \frac{x + B}{x - B} \right| \right]$$

\{123\} ist die Beziehung die zur Rücktransformation benutzt wurde.

5.5. Das Computerprogramm.

Es wurde zur Auswertung der Meßergebnisse ein Computerprogramm in Fortran IV geschrieben. Das nachfolgende Blockdiagramm soll den Programmablauf beschreiben.





6. Meßanordnung und Meßdurchführung.

Im folgenden wird eine Apparatur beschrieben, mit der optische Beobachtungen an einer Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt unter üblichen Bedingungen elektrochemisch - kinetischer Messungen durchgeführt werden können.

6.1. Die optische Meßanordnung.

Die optischen Messungen wurden in einem CARY 17 Spektrometer mit Spiegelreflexionszusatz durchgeführt. Die prinzipielle optische Meßanordnung ist in Abbildung 6 dargestellt.

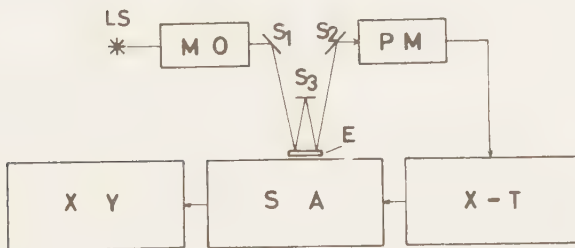


Abb. 6 : Blockdiagramm der optischen Meßanordnung

Sie besteht aus der Lichtquelle LS (Deuteriumlampe), dem Monochromator MO, dem Specular-reflectance-Zusatz mit den Spiegeln S1, S2, S3 und dem Photomultiplier PM. Der Photostrom wird von einem im Spektrometer eingebauten x-t-Schreiber direkt registriert oder aber, falls notwendig, über ein Folgepotentiometer auf einen Signalaverager SA gegeben. Die gemittelte Endkurve wurde dann mit Hilfe eines x-y-Schreibers XY registriert. Das Spektrometer erlaubte

es, maximal 5% Transmissionsdifferenz auf vollen Schreiberausschlag zu spreizen. Die Abstimmung auf 100% Transmission, d.h. freie Elektrodenoberfläche $-R_{13}-$, wurde durch einen Graukeil im Referenzlichtstrahl vorgenommen. Es wurde im Bereich $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1400 \text{ nm}$ gemessen.

6.2. Die Meßküvette.

Der Aufbau der Meßküvette ist aus Abbildung 7 ersichtlich. Sie besteht aus vier Teilen, dem Hauptteil HT, dem Elektrodenblock EB, dem Quarzglasfenster QF und dem Schlußteil ST. Hauptteil, Elektrodenblock und Schlußteil sind aus glasfaserverstärktem Teflon gefertigt.

Der Hauptteil HT enthält Öffnungen E1 für Elektrolyteinlaß und Elektrolytauslaß, sowie Öffnungen GKÖ und MKÖ für den Gegen- und Meßelektrodenkontakt. Die Bezugsselektrode wird mittels eines Schliffteils SCH in den Hauptteil von oben eingeführt. Als Bezugsselektrode wird eine 3.5 N Kalomelektrode benutzt.

Die Gegenelektrode GE besteht aus Pt-Folie (Dicke: 0.1 mm). Sie ist auf das kreisförmige (Dicke: 3 mm, ϕ : 50 mm) Quarzglasfenster (Herasil 1) aufgeklebt. Als Kleber wurde Araldit verwendet. Die Gegenelektrode hat die in Abbildung 7 dargestellte Form, das heißt es sind zwei rechteckige Öffnungen für zweifache Reflexion freigelassen, entsprechend dem Strahlengang im Spektrometer. Weiterhin gibt es einen kleinen Ansatz, der den elektrischen Kontakt mittels Kontaktstück KS und Feder F zum Gegenelektrodenab -

griff herstellt. Im Hauptteil ist eine kreisförmige Öffnung ausgefräst, die es erlaubt, einen Dichtungsring DR einzulegen. Durch einfachen Daumendruck läßt sich nun das Quarzglasfenster samt Gegenelektrode in den Hauptteil einsetzen. Öffnungen OE erlauben es, das Quarzglasfenster QF noch zusätzlich durch Schrauben SC absichernd zu befestigen.

Eine rechteckige Öffnung im Hauptteil HT erlaubt es, den Elektrodenblock EB einzubauen. Dessen Verschiebbarkeit wird durch eine Schraube S bewirkt, deren Kopf in den Schlitz STZ paßt, die durch den Schlußteil ST mittels Schraubgewinde hindurchgeht und von außen her drehbar ist. Der Schlußteil ST wird mittels zweier Öffnungen OF an den Hauptteil HT verschraubt. Die Meßelektrode besteht aus einem massiven Platinobelisken mit folgenden Abmessungen: Grundfläche: 30 x 14 Höhe: 2 (alle Angaben in mm). Ein Stück befestigter Platinfoolie MEK vermittelt den elektrischen Kontakt zwischen Meßelektrode ME und der Abgriffvorrichtung MK.

Der Elektrodenblock EB besitzt seitlich Strömungskanäle für den Elektrolyten und auf der Oberseite einen Kanal, der den Elektrolytkontakt zur Bezugselektrode herstellt. Der Hauptteil HT wird in einen Kasten eingebaut, der auf den Reflexionszusatz des Spektrometers paßt. Dabei wird das Hauptteil so justiert, daß das Quarzglasfenster direkt am Fenster des Reflexionszusatzes anliegt.

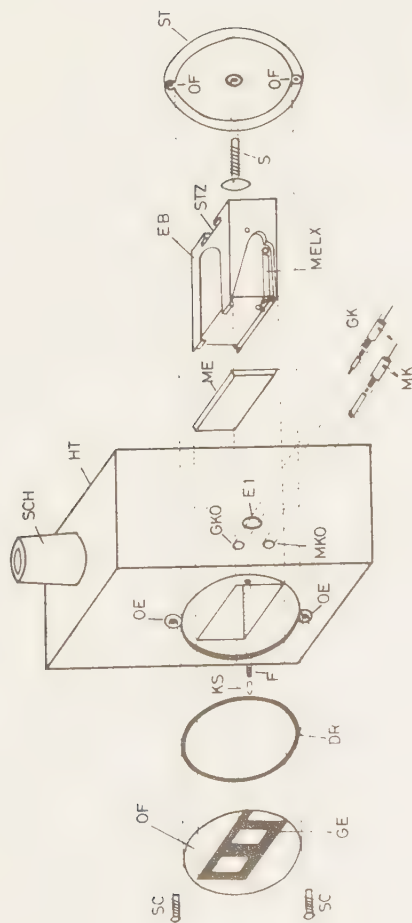


Abb.7: Die Me3kuvette

6.3. Die elektrische Meßanordnung.

Bei der elektrischen Meßanordnung handelt es sich um eine potentiostatische Meßanordnung, wie sie in Abbildung 8 dargestellt ist.

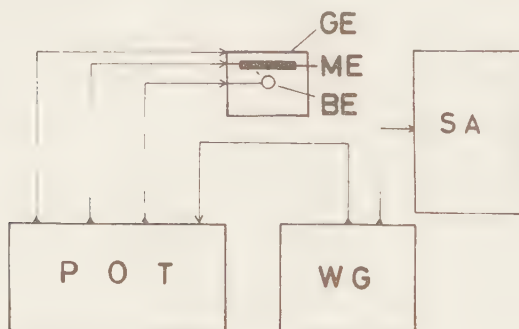


Abb.8: Blockdiagramm der elektrischen Meßanordnung

An die entsprechenden Ausgänge eines Breitbandpotentiostaten sind die Bezugselektrode BE, die Gegenelektrode GE und die Meßelektrode ME angeschlossen.

Als Sollspannungsquelle dient eine im Potentiostaten eingebaute regelbare Spannungsquelle. Zusätzlich wird über ein im Gerät eingebautes Mischglied eine variable externe Sollspannung eingegeben. Die Sollspannung wird mit Hilfe eines Quecksilberrelais, das von einem Funktionsgenerator gesteuert wird, ein- und ausgeschaltet, so daß auf diese Weise Rechteckimpulse der eingebauten Sollspannung überlagert werden

Ferner triggert der Funktionengenerator bei Bedarf den Signal-Averager. Die Frequenz der Impulse war $\nu = 0.01$ Hz. Die Spannung zwischen Meß- und Bezugselektrode wurde mit Hilfe eines Digitalvoltmeters beobachtet.

6.4. Lösungen.

Alle Messungen erfolgten in einem Grundelektrolyten der Zusammensetzung $1N Na_2SO_4 + 0.01N H_2SO_4$; Alle Substanzen waren pA-Qualität. Zum Ansetzen der Lösung wurde aus einer Dreifachquarzdestille destilliertes Wasser verwendet. Während der Messung wurde die Lösung mit Reinststickstoff ($O_2 < 10^{-5}\%$) gespült. Während der Messung strömte der Elektrolyt mit konstanter Geschwindigkeit durch die Küvette. Konstante Strömungsgeschwindigkeit wurde durch einen konstanten hydrostatischen Druck der Lösung erreicht. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Thermostaten auf $25 \pm 0.1^\circ C$ temperiert.

6.5. Meßdurchführung.

Vor jeder Messung wurde die Elektrode kurz mechanisch mit Hilfe einer Poliermaschine und 0.25 μ Diamantpaste poliert. Danach wurde die Elektrode in eine Lösung von $1N NaNO_3 + 1N HNO_3$ bei $100^{\circ}C$ für fünf Minuten getaucht. Anschließend wurde mit tri-distilliertem Wasser gründlich gespült und die Elektrode in der Reihenfolge Wasser, Aceton, Wasser, Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurde die Elektrode eingesetzt und die Elektrode durch eine Rechteckspannung anodisch und kathodisch vorpolarisiert ($E=0.0 V (NHE) \rightarrow E=1.2 V (NHE)$). Dieses Verfahren liefert reproduzierbare Ergebnisse.

Danach begannen die eigentlichen Messungen. Die externe Spannungsquelle WG (Abb. 8) lieferte die notwendige Elektrodenpotentialänderung, die Wellenlänge wurde am Spektrometer eingestellt, danach mit Hilfe des Graukeils die 100%-Transmissionseinstellung. Die optischen Intensitätsänderungen auf Grund der Elektrodenpotentialänderung wurden registriert, danach die neue Wellenlänge eingestellt, etc.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden folgende Potentialumschaltungen vorgenommen:

$$E = 0.5 \text{ V (NHE)} \rightarrow E = 0.9 \text{ V (NHE)}$$

$$E = 0.5 \text{ V (NHE)} \rightarrow E = 1.0 \text{ V (NHE)}$$

$$E = 0.5 \text{ V (NHE)} \rightarrow E = 1.1 \text{ V (NHE)}$$

$$E = 0.5 \text{ V (NHE)} \rightarrow E = 1.2 \text{ V (NHE)}$$

$$E = 0.5 \text{ V (NHE)} \rightarrow E = 1.3 \text{ V (NHE)}$$

$$E = 0.5 \text{ V (NHE)} \rightarrow E = 1.4 \text{ V (NHE)}$$

7. Experimentelle Ergebnisse.

Alle Meßergebnisse hatten im Prinzip die in Abbildung 9 dargestellte Form. Als relative Intensitätsänderung $\Delta I/I$ wurde die Differenz der Grenztangenten beim Umschaltpunkt gewählt. Die Umwandlung der Intensitätsänderung $\Delta I/I$ in R_{123}/R_{13} ist in Kapitel 5.1. näher beschrieben.

Es gilt

$$1/2 \cdot \ln(R_{123}/R_{13}) = 1/2 \cdot \ln \sqrt{1 + \Delta I}$$

$$\Delta I/I = \frac{\Delta I (\%) }{100}$$

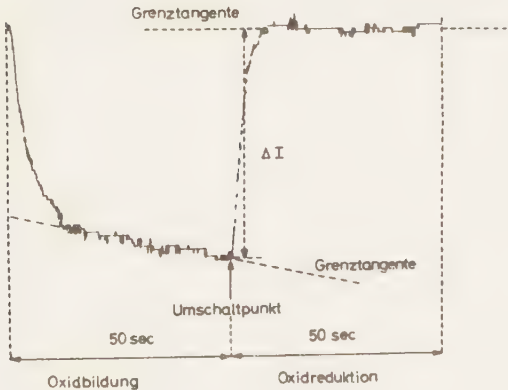


Abb. 9 : Allgemeine Darstellung der Intensitätsänderung bei einer Umschaltmessung

Das Ergebnis aller Messungen ist in Abbildung 10 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nicht die einzelnen Meßpunkte, sondern durchgezogene Linien gezeichnet. Jeder Meßpunkt ist der Mittelwert von min-

destens sechs unabhängigen Messungen. Es ergibt sich eine Übereinstimmung mit den Messungen von Kolb und McIntyre⁽⁸³⁾ insofern wir ebenfalls eine Verschiebung des $\Delta R/R \rightarrow \lambda$ -Maximums mit wachsendem Potential zu längeren Wellenlängen hin beobachten und die Höhe der Maxima gut mit denen von McIntyre und Kolb übereinstimmen. Wir beobachten aber im Gegensatz zu ihren Messungen auch bei niedrigen Potentialen noch meßbare Reflektivitätsänderungen bei Wellenlängen $\lambda > 900 \text{ nm}$. Bei $\lambda = 1400 \text{ nm}$ bricht die Reflektivitätsänderung wegen Eigenabsorption des Wassers plötzlich zusammen. Ab $\lambda > 1500 \text{ nm}$ sind wieder Effekte zu beobachten,

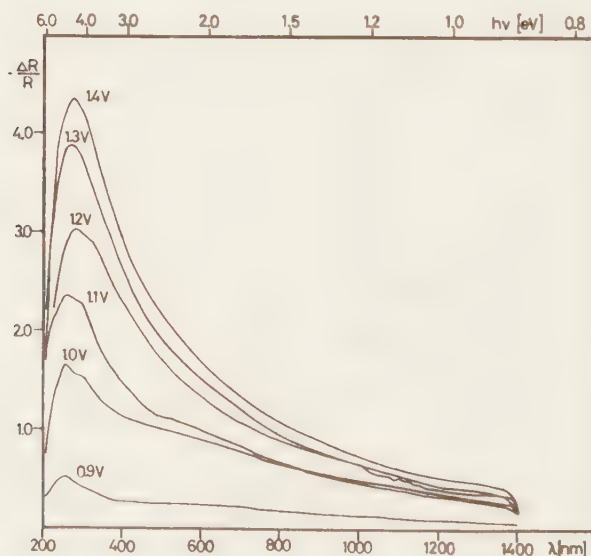


Abb. 10: Relative Reflektivitätsänderung einer Platinelektrode in $0.01 \text{ N Na}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ als Funktion der Wellenlänge λ bzw. der Photonenenergie $h\nu$. Das Potential wird von $E = 0.5 \text{ V}$ (NHE) nach verschiedenen Potentialen im Bereich der Oxidschichtbildung geschaltet.

die in Übereinstimmung mit den Drude-Beziehungen linear mit $1/\lambda$ abnehmen. Im Prinzip lassen sich die von Kolb und McIntyre angegebenen Maxima der $\epsilon'' \rightarrow h\nu$ -Kurve auch in den $\Delta R/R \rightarrow \lambda$ -Kurven wiederfinden, wenngleich dieser Effekt mitunter nicht sehr ausgeprägt ist.

8. Ergebnisse der rechnerischen Auswertung.

Im Kapitel 5 wurde bereits der Algorithmus der rechnerischen Auswertung zwecks Ermittlung der Schichtparameter n_2, k_2, d ausführlich beschrieben. In den nachfolgenden Abbildungen 11 bis 28 sind die einzelnen Werte ϵ_2'', n_2, k_2 als Funktion von $h \cdot v$ für die betreffenden Potentiale dargestellt. Da die Schichtdicke nicht bekannt ist, wurden jeweils „realistische“ Schichtdicken gewählt, um einen Überblick über den Verlauf der Kurven zu gewinnen. „Realistisch“ soll heißen, daß z.B. für $E = 0.9$ V (NHE) Schichtdicken zwischen $0.5 \text{ \AA} \leq d \leq 2 \text{ \AA}$ gewählt wurden (Bei niedrigen Potentialen sind kleine Schichtdicken zu erwarten), nicht aber große Schichtdicken wie $d = 10 \text{ \AA}$, die gänzlich unwahrscheinlich wären.

Als Eingabedaten wurden für den Grundelektrolyt $n_1 = 1.33$ und $k_1 = 0$ für alle Wellenlängen angenommen. Für das Platin wurden n_3 - und k_3 -Werte von Kolb⁽⁷⁹⁾ verwendet. Aus zwei Gründen wurde auf die Benutzung eigener n_3 - und k_3 -Werte verzichtet:

- i : Befriedigende Übereinstimmung zwischen unseren Messungen und denen von McIntyre und Kolb⁽⁸³⁾
- ii : Die in der Literatur angegebenen optischen Konstanten

†) Schichtdicken $d < 0.5 \text{ \AA}$ ergaben nicht-sinnvolle, negative k_2 -Werte.

des Platins differieren stark untereinander - siehe z.B. Parsons⁽⁴⁾ - , so daß es sich empfiehlt, um unsere Ergebnisse mit denen von McIntyre und Kolb vergleichen zu können, möglichst viele gemeinsame Eingabedaten zu haben.

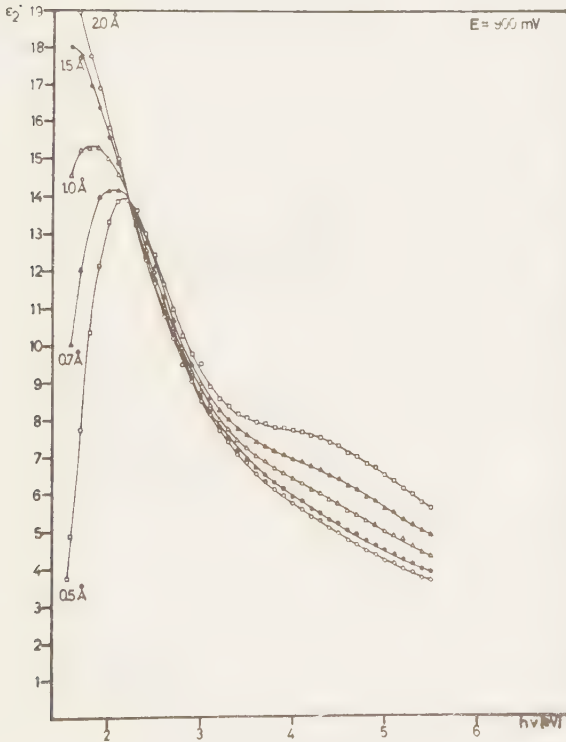


Abb.11: ϵ_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ bei $E=0.9$ V (NHE).

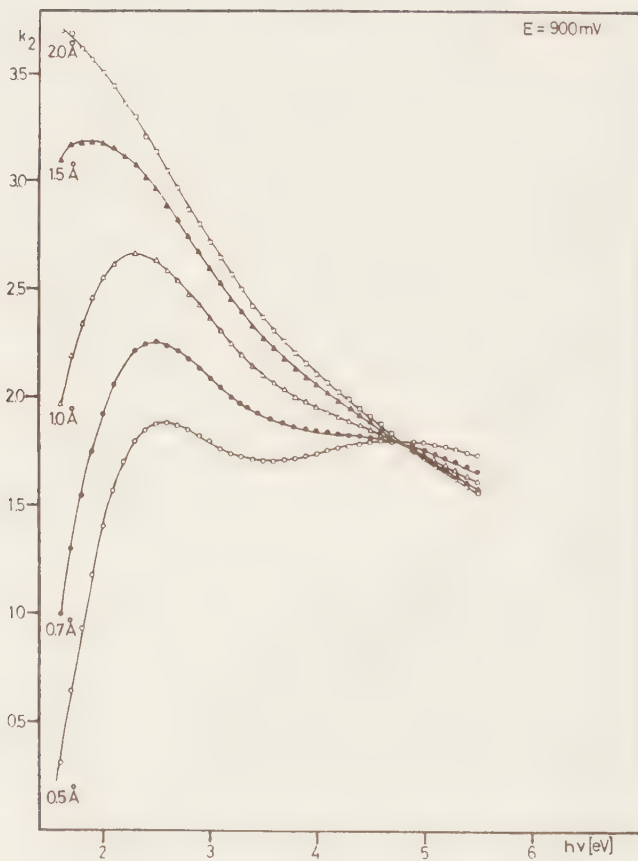


Abb. 12 : k_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ bei $E=0.9 \text{ V}$ (NHE)



Abb. 13 : n_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=0.9 \text{ V}$ (NHE)

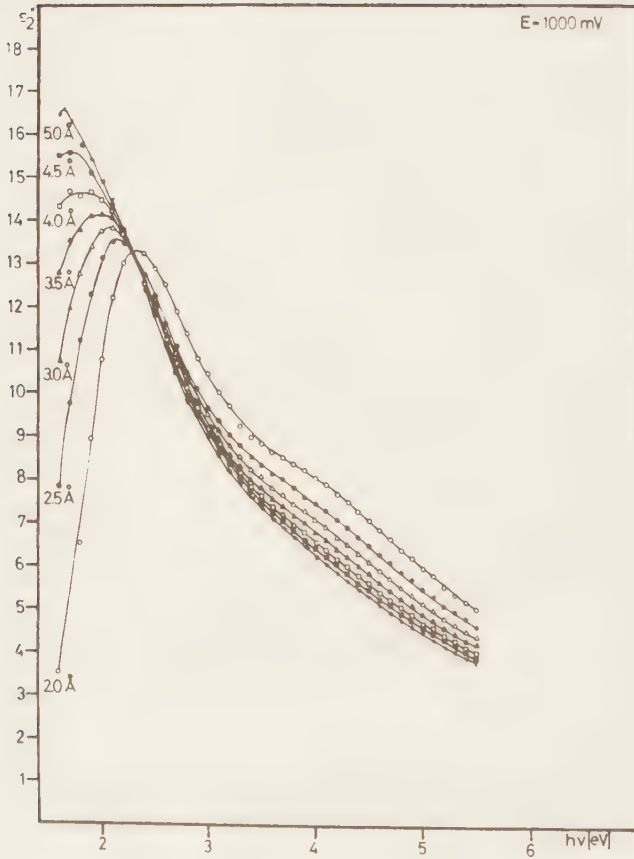


Abb. 14 : ϵ_2'' -Kurven in Abhängigkeit von der Photonen -
energie $h\nu$ für $E=1.0$ V (NHE)

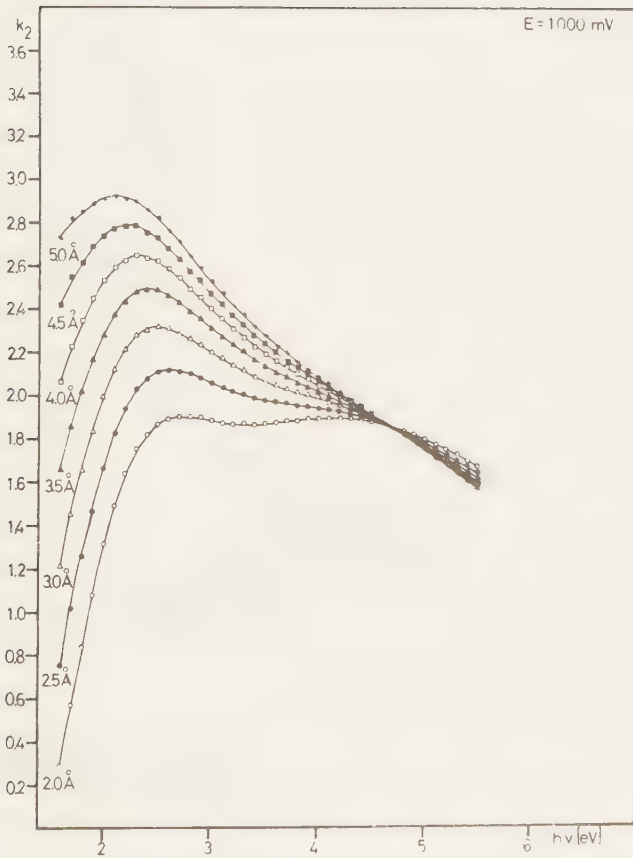


Abb. 15 : k_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ bei $E=1.0$ V (NHE)

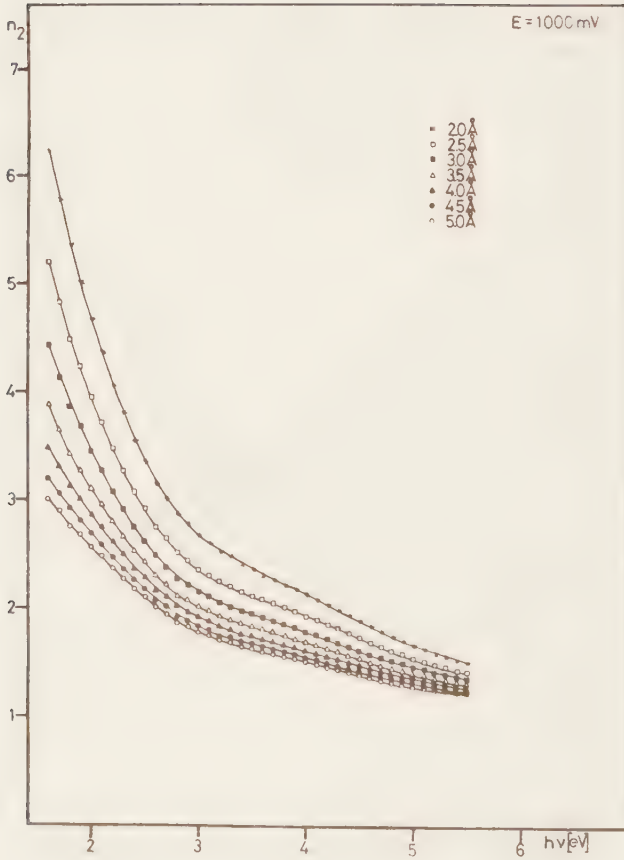


Abb.16 : n_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ bei $E=1.0$ V (NHE).

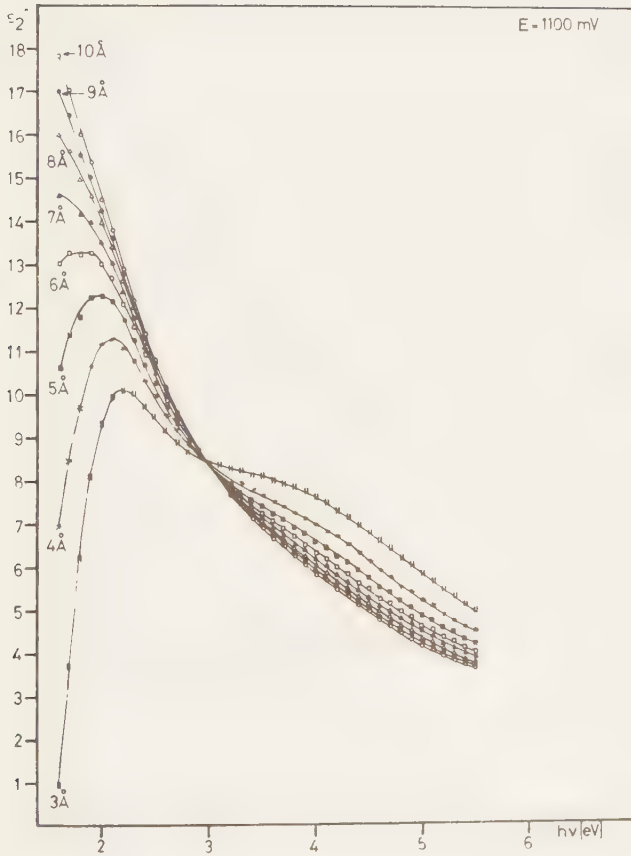


Abb.17: ϵ_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.1 \text{ V (NHE)}$.

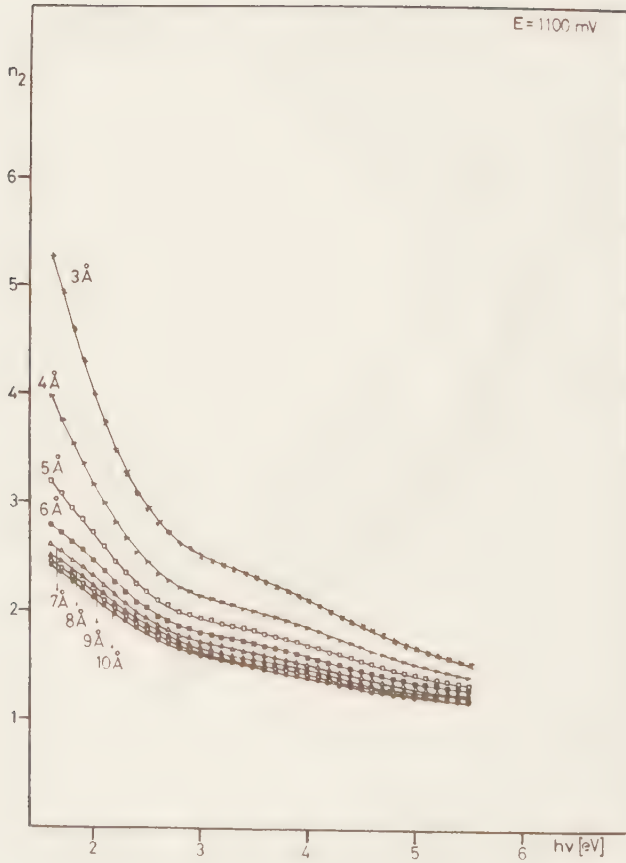


Abb.18: n_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.1 \text{ V}$ (NHE).

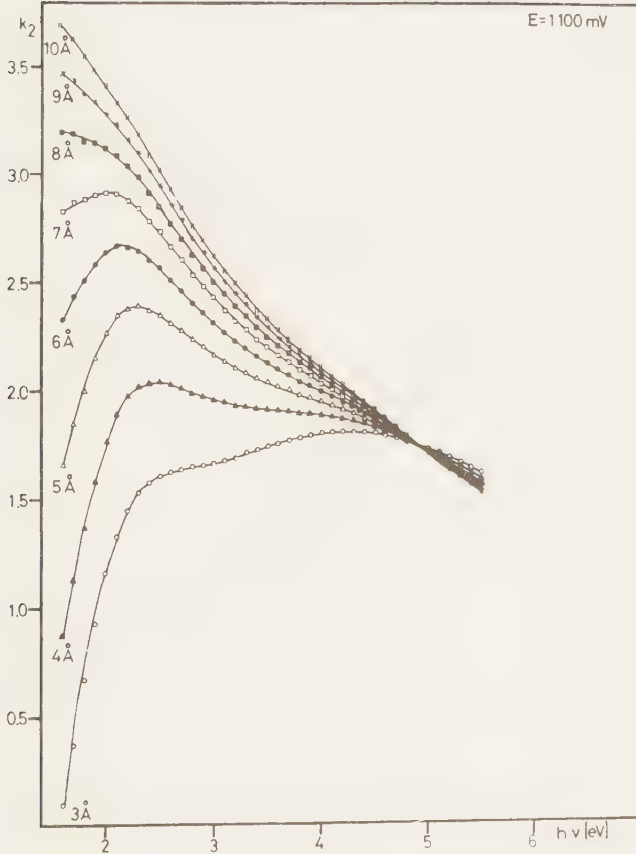


Abb.19: k_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.1$ V (NPE).

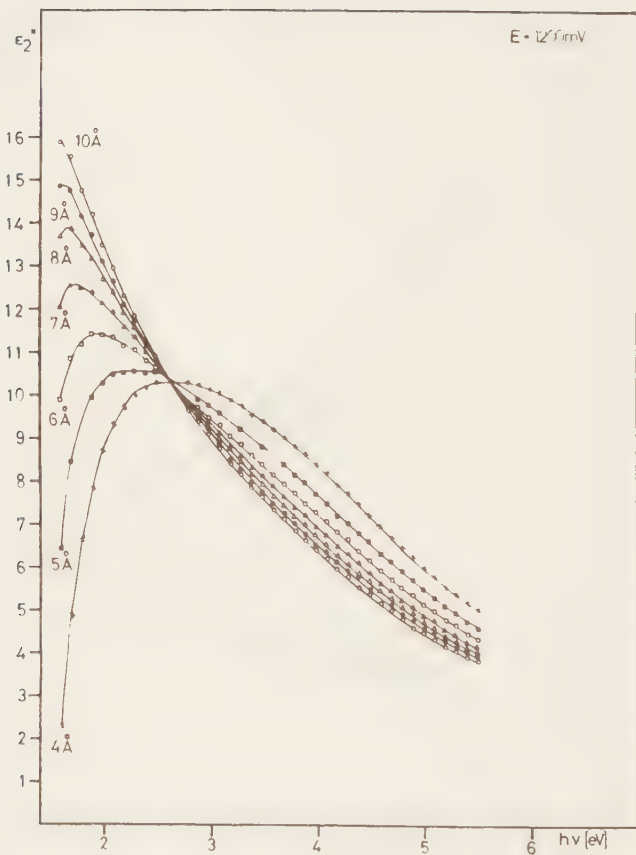


Abb.20: ϵ_2'' -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.2 \text{ V (NHE)}$.

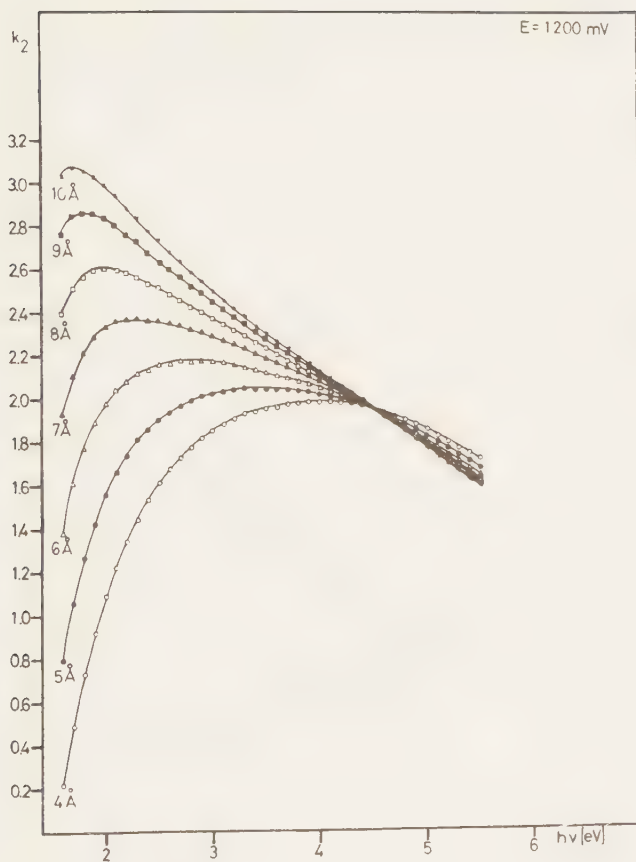


Abb.21: k_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.2$ V (NHE).

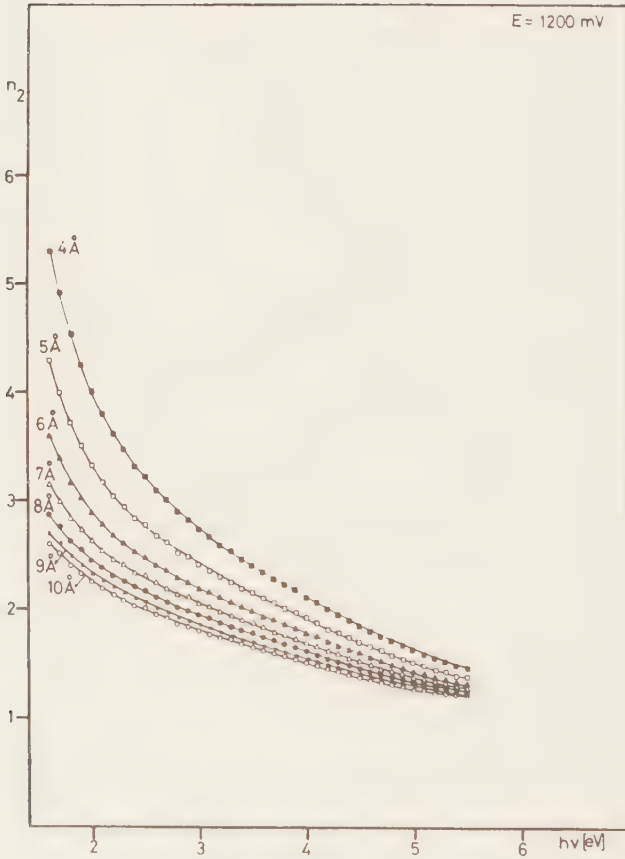


Abb.22: n_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.2 \text{ V}$ (NHE).

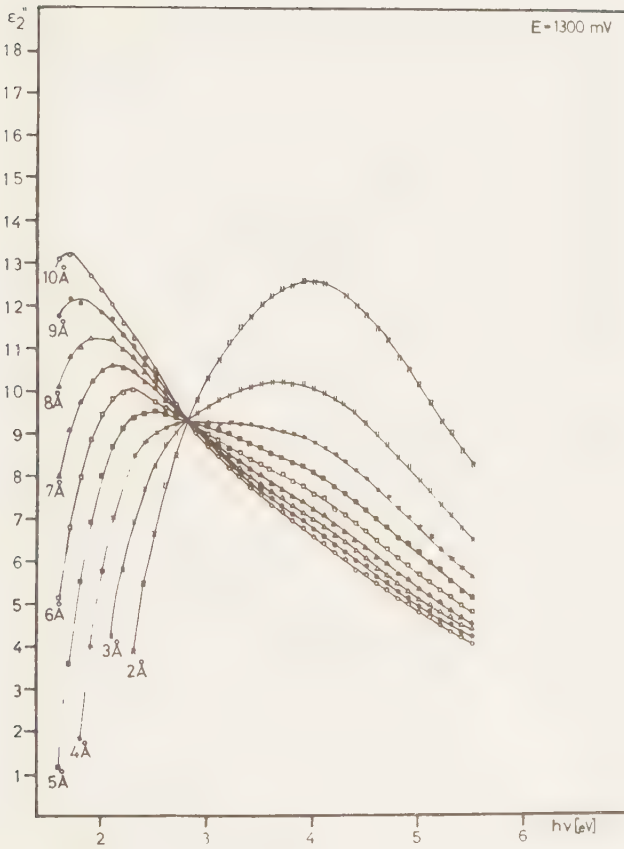


Abb.23: ϵ_2'' -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.3 \text{ V (NHE)}$.

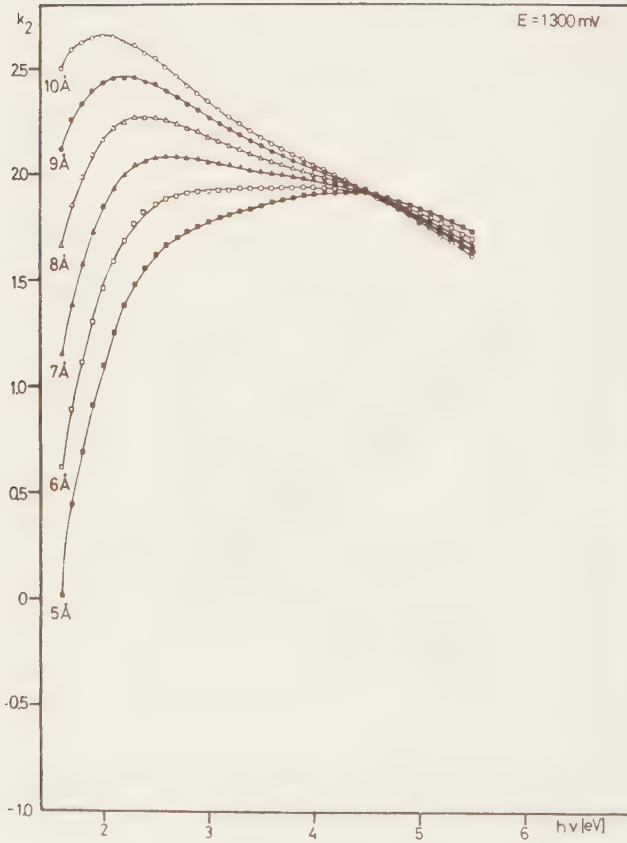


Abb.24: k_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.3 \text{ V (NHE)}$.

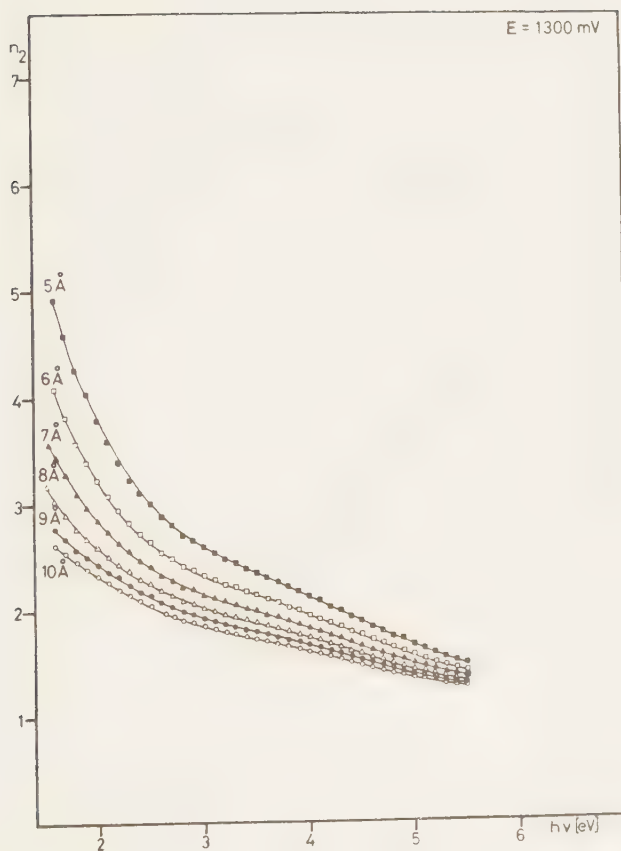


Abb.25: n_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.3 \text{ V}$ (NHE).

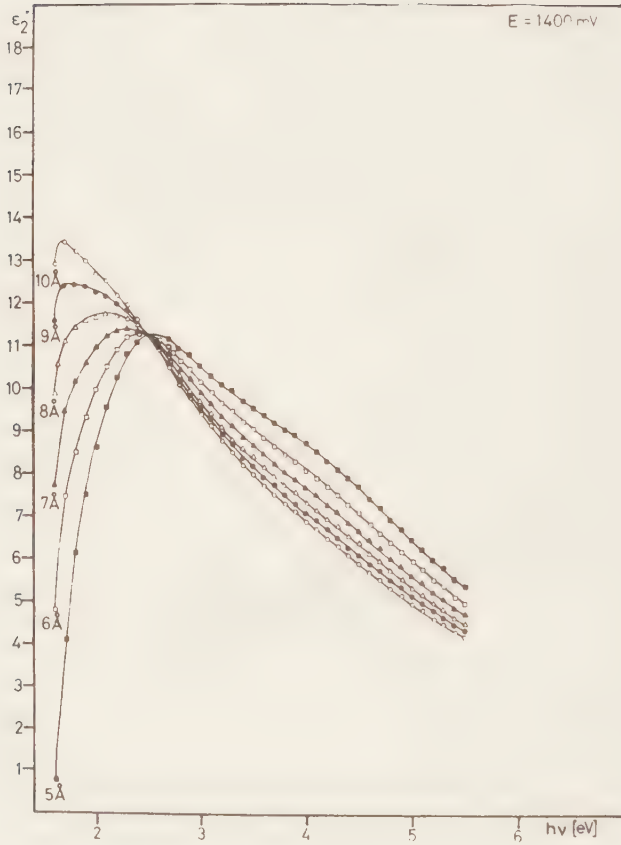


Abb.26: ϵ_2'' -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.4$ V (NHE).

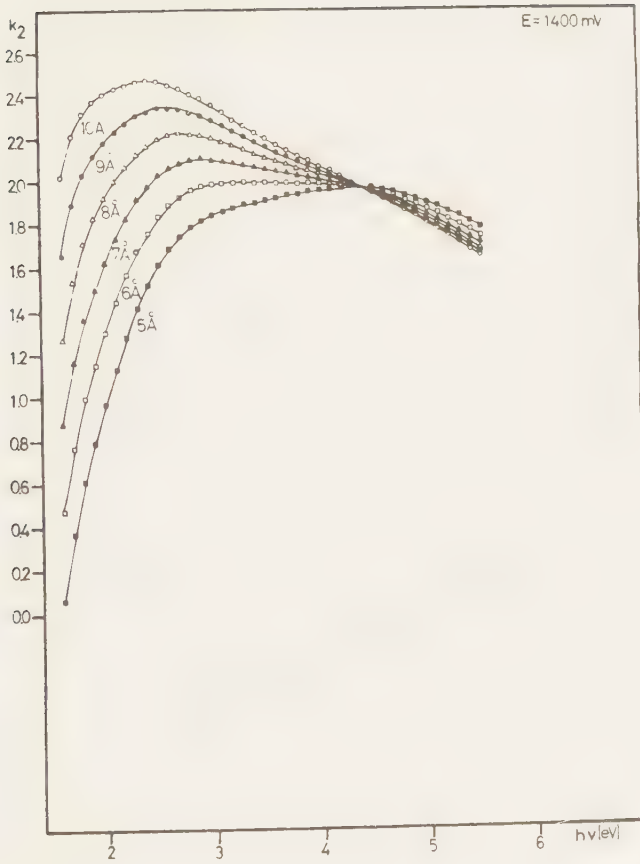


Abb.27: k_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.4$ V (NHE).

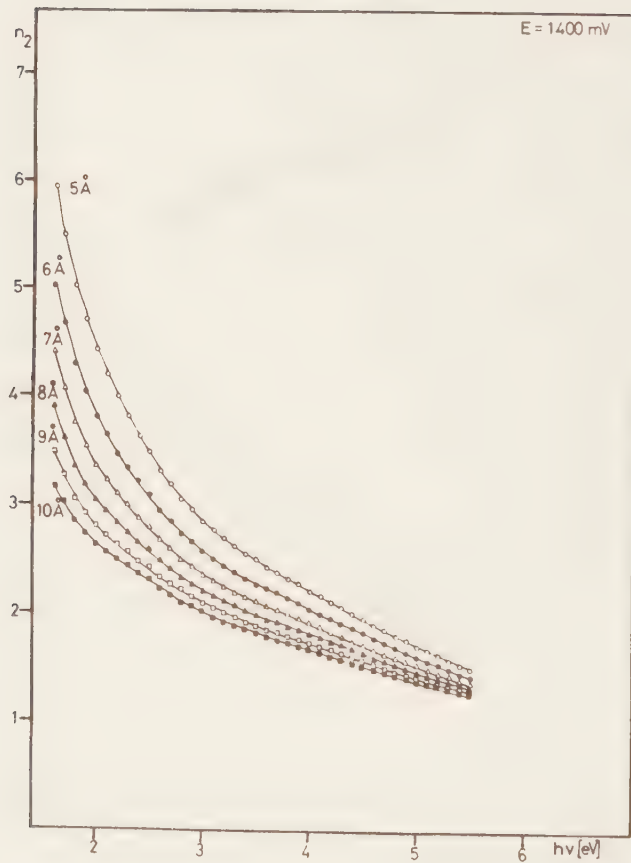


Abb.28: n_2 -Kurven in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ für $E=1.4 \text{ V (NHE)}$.

9. Diskussion.

9.1. Die optischen Konstanten des Platinoxids.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist die Ermittlung der optischen Konstanten des Platinoxids n_2, k_2 als Funktion der Photonenenergie $h \cdot \nu$. Die Abbildungen 11-28 stellen nur die möglichen $n_2, k_2 \rightarrow h \cdot \nu$ -Kurven dar, die wir erhalten, wenn wir eine bestimmte Schichtdicke annehmen und verlangen, daß die so erhaltenen n_2, k_2, d -Werte die experimentelle $\Delta R/R$ -Kurve ergeben, d.h. die wahre Kurve befindet sich unter diesen Kurven.

Da wir nur zwei Gleichungen besitzen, die n_2, k_2 und d enthalten, sind wir gezwungen, Annahmen über d zu machen.

9.2. Die Auswahl der Schichtdicke.

Optische Schichtdickenwerte aus der Literatur lassen sich nicht ohne weiteres verwenden, da Elektroden (Massiv-oder Aufdampfelektroden) und Elektrodenvorbehandlung unterschiedlich sind. Unsere Massivelektroden wurden mechanisch poliert und durch Anlegen eines entsprechenden Impulses abwechselnd kathodisch und anodisch vorpolarisiert. Diese Vorbehandlung dürfte zu einer nicht unbeträchtlichen Aufräuhung der Oberfläche führen. Coulometrische Schichtdickenwerte lassen sich ebenfalls nur bedingt verwenden: Wie nämlich McIntyre und Aspnes⁽¹⁵⁾ zeigten, ist die optische Dicke der Zwischenschicht durch den Beginn der Änderung von $\hat{n}$ im Metall und Ende der Änderung von $\hat{n}$ im Elektrolyten definiert, d.h. $d_{\text{opt}} > d_{\text{coul}}$ (siehe Abbildung 29). d_{opt} wird demzufolge aus drei Anteilen bestehen - dem Metallanteil, dem Schichtanteil und dem Elektrolytanteil. Das bedeutet, daß wir bei unserem Dreischichtenmodell auch Effekte in Metall und Elektrolyt (innere Helmholtzschicht) mit erfassen. Das ist hier insofern von Bedeutung, da Schultze zeigen konnte, daß H_2O auch auf Platinoxid chemisorbiert ist⁽⁹³⁾ und daß Visscher und Parsons⁽⁵⁰⁾ zeigten, daß SO_4 in das Oxid eingebaut wird.

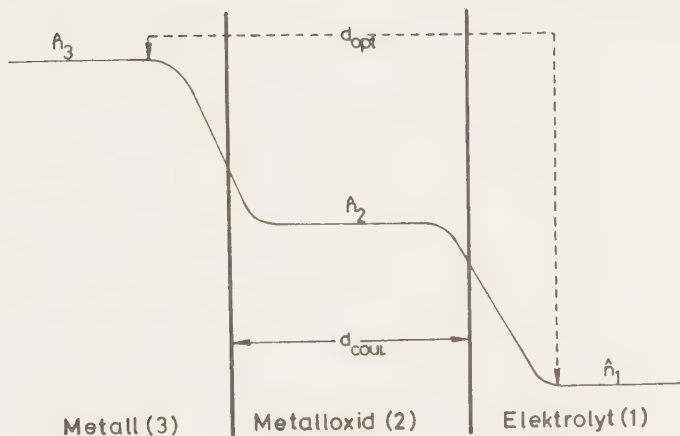


Abb. 29: Definition der optischen Dicke einer Zwischenschicht.

Weiterhin bleibt es äußerst fragwürdig, ob man die unbekannte Dichte ρ_z der Zwischenschicht der bekannten Dichte ρ_p von chemisch-präparativ erzeugtem PtO gleichsetzen kann (z.B. Visscher⁽⁸⁾), um so die Schichtdicke d_{coul} zu erhalten.

Wir entschieden uns, die ellipsometrischen Schichtdickenwerte von Kim, Paik und Bockris⁽⁷⁾ zu übernehmen. Ihre Werte variieren von 0.9 Å für $E=1.0$ V (NHE) bis ungefähr 3 Å für $E=1.4$ V (NHE). Unter der Annahme daß der

Rauhigkeitsfaktor ungefähr zwei ist, sind Schichtdicken zwischen $2 \text{ \AA}$ bei 1.0 V (NHE) und ca. $6 \text{ \AA}$ bei $E=1.4 \text{ V (NHE)}$ zu erwarten.

Auf Grund der Messungen von Ord, Schultze und Conway können wir zusätzlich von folgenden gesicherten experimentellen Tatsachen ausgehen.

- i : Es handelt sich bei der Zwischenschicht um ein im gesamten Potentialbereich einheitliches Oxid mit geringen Anteilen an reversibel adsorbiertem Sauerstoff; der reversible Sauerstoff ist bis $E=1.5 \text{ V (NHE)}$ auf der Elektrode nachweisbar, das maximale Vorkommen liegt bei $E=0.9 \text{ V (NHE)}$.
- ii : Die optischen Konstanten (für $\lambda=546 \text{ nm}$!) ändern sich nicht im Potentialbereich $1.1 \text{ V} \leq E \leq 1.4 \text{ V (NHE)}$, für $E < 1.1 \text{ V (NHE)}$ scheint sich $\hat{n}(\lambda=546 \text{ nm})$ etwas zu ändern.
- iii : Das Oxid wächst regelmäßig und stetig mit dem Elektrodenpotential im Bereich $0.9 \text{ V} \leq E \leq 1.4 \text{ V (NHE)}$, d.h. $d \propto E$.

Das bedeutet, daß das Oxid durch dieselben $n_2, k_2 \rightarrow h \cdot \nu$ -Abhängigkeiten für $1.1 \text{ V} \leq E \leq 1.4 \text{ V (NHE)}$ gekennzeichnet sein sollte, unterhalb $E=1.1 \text{ V (NHE)}$ dürfte eine leichte Änderung eintreten.

Weiterhin sollte $|\Delta R/R|$ linear mit dem Potential und der Schichtdicke zunehmen. Auf diese Art und Weise versuchten wir n_2 - und k_2 -Kurven innerhalb des Dickenbereichs $2 \text{ \AA} \leq d \leq 6 \text{ \AA}$ zu erhalten, die ungefähr gleich für alle Potentiale E waren.

Das Ergebnis ist in Abb. 30 und 31 dargestellt.

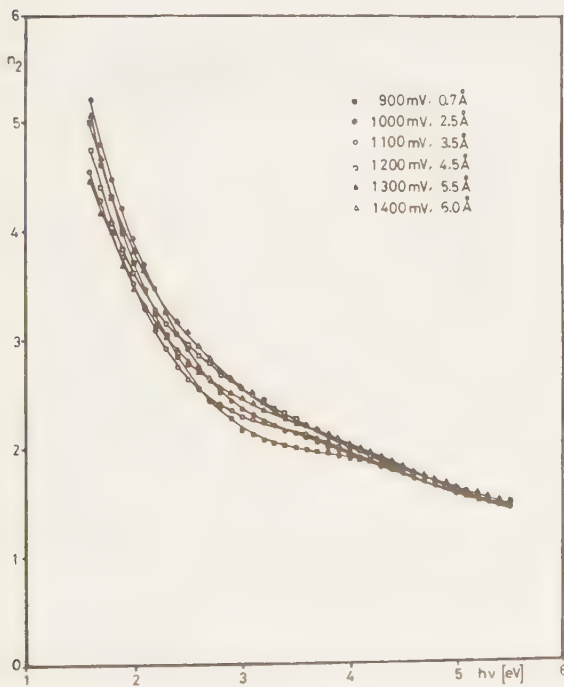


Abb. 30: $n_2 \rightarrow h\nu$ -Kurven für verschiedene Elektrodenpotentiale und angenommenen Schichtdicken.

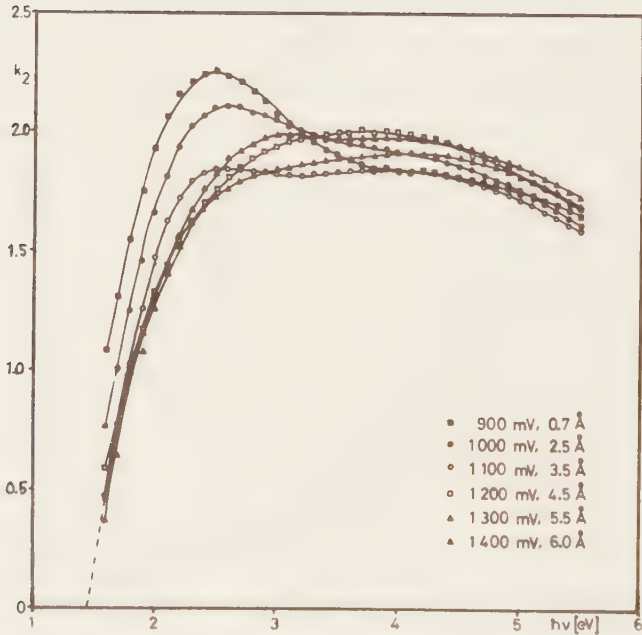


Abb. 31: $k_2 + h\nu$ -Kurven für verschiedene Elektrodenpotentiale und angenommene Schichtdicken.

Für die $n_2 + h\nu$ -Kurve läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung der Kurven feststellen. Desgleichen läßt sich für die $k_2 + h\nu$ -Kurve für $E \geq 1.1$ V (NHE) feststellen.

Aus Abbildung 31 geht aber auch hervor, daß sich im Bereich $1.4 \text{ eV} < h\nu < 3.3 \text{ eV}$ die k_2 -Kurven für $E=0.9 \text{ V}$ und $E=1.0 \text{ V (NHE)}$ von den anderen Kurven unterscheiden, da in diesem Bereich ein kleiner Peak auftaucht. Dies würde qualitativ die Beobachtungen von Ord⁽³²⁾ bestätigen, daß sich unterhalb $E=1.1 \text{ V (NHE)}$ $\bar{n}_2$ in diesem Wellenlängenbereich ändert. Ob der Peak bei 2.3 eV dem reversiblen Sauerstoff zuzuschreiben ist, soll als Vermutung dahingestellt bleiben. Von Kolb⁽⁷⁹⁾ beobachtete Anisotropieeffekte gerade in diesem Spektralbereich scheinen dafür zu sprechen.

In Abbildung 32 ist die Abhängigkeit von $\Delta R/R$ ($\lambda=250\text{nm}$) in Abhängigkeit von der gewählten Schichtdicke d dargestellt. Die gute Linearität könnte kaum erwartet werden, wenn n_2 und k_2 stark bei dieser Wellenlänge mit dem Potential variieren würde. Daher scheint auch die Annahme eines potentialunabhängigen Verhaltens der Zwischenschicht gerechtfertigt zu sein.

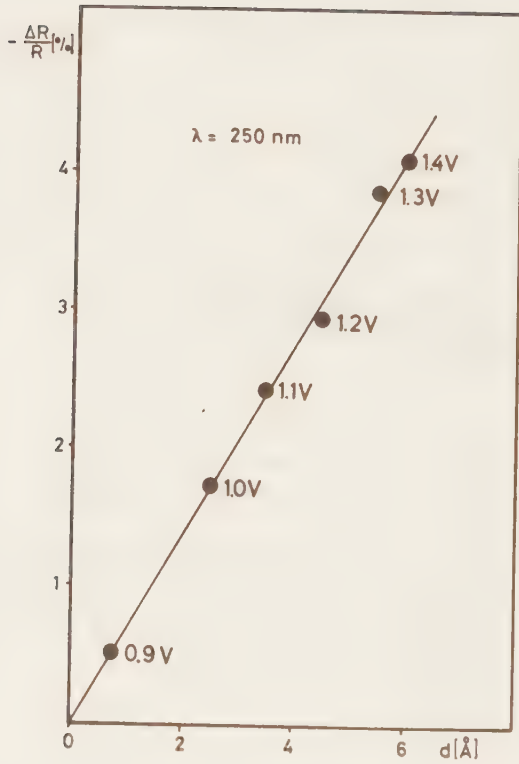


Abb. 32 : Abhängigkeit der relativen Reflektivitätsänderung von der Schichtdicke.

9.3. Diskussion der Meßergebnisse.

In der Literatur werden für $\hat{n}_2 = n_2 - ik_2$ ziemlich divergierende Daten angegeben. Dies wurde bereits im Kap. 4.11. dargestellt und soll hier nicht noch einmal wiederholt werden. Unsere Messungen ergaben ($h\nu = 2.3 \text{ eV}$) $\hat{n}_2 = 3.1 - 1.7 i$. Hierbei wurden die Werte für $E = 0.9 \text{ V (NHE)}$ und $E = 1.0 \text{ V (NHE)}$ nicht berücksichtigt. Vier Gründe scheinen für die unterschiedlichen Literaturwerte verantwortlich zu sein.

- i : Die Schichtdicke wird i.a. durch eine coulometrische Messungen bestimmt. Die Fragwürdigkeit der so erhaltenen Schichtdicken d_{coul} wurde bereits im vorhergehenden Kapitel diskutiert.
- ii : Die Gleichungen, die für die Ermittlung von $\hat{n}_2 = n_2 - ik_2$ sowohl aus ellipsometrischen als auch aus Reflektionsmessungen benutzt werden, liefern keine eindeutige Lösungen. Oft ist es schwer, die korrekten Lösungen auszuwählen. Weiterhin werden i.a. die Lösungen durch ein Iterationsverfahren gewonnen, so daß die Existenz von verschiedenen Lösungen den Autoren entgehen kann.
- iii : Ellipsometrische Messungen und Reflektionsmessungen wurden bei verschiedenen Einfallswinkeln $\alpha_1 \neq 0^\circ$ durchgeführt. Daher können die Resultate von der optischen Anisotropie der Oxidschicht beeinflusst werden.

iv : Die mangelnde Genauigkeit insbesondere bei frühen ellipsometrischen Messungen kann ein weiterer Grund für die größeren Unterschiede in den berichteten Werten sein.

Der von uns gefundene Wert $\hat{n}_2 = 3.1 - 1.7 \cdot i$ bei $h \cdot \nu = 2.3$ eV gibt nur den ungefähren Bereich für n_2 und k_2 bei dieser Wellenlänge an. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den jüngsten ellipsometrischen Werten, besonders denen, wo mit zusätzlicher R-Messung gearbeitet wird und deshalb d direkt bestimmt wird. Jedoch ist festzustellen, daß unsere Ergebnisse (Vergleich Abb. 5 und Abb. 30 bzw. 31) sich stark von den Ergebnissen von McIntyre und Kolb⁽³⁴⁾ unterscheiden, obwohl die experimentelle Methode und auch die experimentellen Ergebnisse am meisten geeignet für einen unmittelbaren Vergleich sind. Die Autoren folgern aus der Verschiebung des $\Delta R/R \rightarrow h \cdot \nu$ -Maximums nach längeren Wellenlängen bei steigendem Potential hin, die Existenz eines zweiten Oxids. Dagegen ist einzuwenden, daß die verwickelte Form des Zusammenspiels von n_1, n_2, k_2 in $\Delta R/R$ (siehe z.B. Gleichung {18a}) es nicht erlaubt, ohne weiteres Rückschlüsse auf die Art des Oxids zu ziehen. Dies ist erst möglich, wenn man die n_2, k_2 - Kurven von Oxiden verschiedener Potentiale miteinander vergleicht. Leider geben die Autoren nur eine $\epsilon'_2, \epsilon''_2 \rightarrow h \cdot \nu$

-Kurve für $E=1.5$ V (NHE) an. Bandmaxima bei 2.0 eV, 3.4 eV und 4.5 eV sind erkennbar. Fragwürdig bleibt weiterhin das Verfahren der Autoren, eine Schichtdicke von $7.5 \text{ \AA}$ anzusetzen, da Schichtdicken kleiner $7 \text{ \AA}$ keine kontinuierlichen ϵ -Daten über dem gesamten Spektralbereich liefern. Weiterhin wird keine Mitteilung über den verwendeten Algorithmus gemacht, obwohl die Autoren an anderer Stelle⁽⁸³⁾ numerische Lösungen der Gleichungen für $\epsilon_2', \epsilon_2''$ angeben. (diese Gleichungen gelten aber nur, wenn $\Delta R/R \rightarrow h \cdot \nu$ und $\Delta R/R \rightarrow h \cdot \nu$ mißt und Annahmen über d macht. Zudem sind die Lösungen wegen der darin vorkommenden Gleichungen dritter Ordnung nicht eindeutig. Ein Einsetzen ihrer Werte in die Gleichungen {77} und {78} ergibt korrekte $\Delta R/R$ -Werte, aber unwahrscheinliche $\Delta\phi$ -Werte, so daß die Vermutung besteht, daß vielleicht eine nicht eindeutige Lösung einer Gleichung höheren Grades verwendet wurde.

Die Ungewißheit über die absoluten Werte unserer optischen Konstanten sollte dennoch keinen großen Einfluß auf das spektroskopische Verhalten haben. Obwohl der Film monomolekularen Charakter hat, kann dieses Verhalten nur durch die Annahme eines halbleitenden Films erklärt werden. Die Bandlücke kann aus Abbildung 31 zu ungefähr $h \cdot \nu = 1.4$ eV bestimmt werden.

k_2 -Werte für höhere Photonenenergien zeigen nur geringe Bandstrukturen. Die scheint in Übereinstimmung zu sein mit

einem stark gestörten Oberflächenfilm mit geringer kristallografischer Orientierung, so wie man es für rauhe polykristalline Pt-Oberflächen erwarten sollte.

10. Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Ermittlung der optischen Konstanten einer Zwischenschicht eines Drei-Phasensystems Metall (Pt)/Zwischenschicht (PtO)/Elektrolyt (1N Na_2SO_4 , 0.01N H_2SO_4) durch Anwendung von Kramers-Kronig-Relationen auf die Ergebnisse von Reflektivitätsmessungen möglich ist. Es wurde bei nahezu senkrechter Inzidenz und natürlich polarisiertem Licht gearbeitet. Die für die Durchführung der Kramers-Kronig-Transformation notwendigen Gleichungen müssen zu diesem Zweck im Gegensatz zu anderslautenden, in der Literatur anzutreffenden Darstellungen, modifiziert werden. Die hier vorgestellte Methode benutzt zur expliziten Berechnung von n_2 und k_2 die Drudeschen Näherungen des Quotienten der Reflektivitätskoeffizienten $\hat{r}_{123}/\hat{r}_{13}$, was zu zwei linearen Gleichungen führt. Das hat den Vorteil, daß man nur eindeutige Lösungen erhält. Über die Schichtdicke d müssen bei diesem Verfahren Annahmen gemacht werden.

Mit Hilfe dieser Methode wird der Brechungskoeffizient des Platinoxids zu $\hat{n}=3.1+1.7 \cdot i$ ($h \cdot \nu = 2.3 \text{ eV}$) bestimmt. Es handelt sich bei der Oxidschicht um ein halbleitendes Oxid der Zusammensetzung $\text{PtO}_x(\text{SO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, wobei xyz nicht eindeutig bestimmbar sind. Eine Bandlücke bei $h \cdot \nu = 1.4 \text{ eV}$ spricht weiterhin für den halb-

leitenden Charakter des Platinoxids. Die Platinoxid-Zwischenschicht hat im Potentialbereich $1.1 \text{ V} \leq E \leq 1.4 \text{ V}$ (NHE) konstante optische Eigenschaften und wächst linear mit dem Potential.

Es wird ferner gezeigt, daß für den Fall, daß Reflexivitätsmessungen mit parallel und senkrecht polarisiertem Licht durchgeführt werden (Nichtsenkrechte Inzidenz), ebenfalls Kramers-Kronig-Relationen angewandt werden können. Man würde so die vier Observablen $(R_{123}/R_{13})_{\perp}$ und $(R_{123}/R_{13})_{\parallel}$ sowie $(\phi_{123}-\phi_{13})_{\perp}$ und $(\phi_{123}-\phi_{13})_{\parallel}$ erhalten, die nun eine eindeutige Bestimmung der optischen Konstanten n_2, k_2 und der Schichtdicke d ermöglichen sollten.

Weiterhin sollte es möglich sein, einfache anisotrope Fälle wie uniaxiales Verhalten eines Films, zu behandeln, da bei bekannter Schichtdicke d die vier unbekannten optischen Konstanten $n_{2,x}, n_{2,z}, k_{2,x}, k_{2,z}$ mit Hilfe obiger vier Observable berechenbar sein sollten.

Es müssen jedoch einige Einschränkungen beachtet werden, die bei Nichtbeachtung zu fehlerhaften Aussagen führen können!

- 1 : Die mathematische Diskussion wurde auf die Drude-Gleichungen beschränkt. Die Schichtdicke darf nicht größer als ungefähr $10 \text{ \AA}$ sein, da sonst die Drude-Gleichung nicht mehr gültig ist.

- ii : Obwohl wir nur sehr dünne Filme haben, werden diese als ein Kontinuum im Sinne der Maxwelltheorie betrachtet. Daher ist die Rechnung auf ein Drei-Schichtmodell beschränkt.
- iii : Wir können nur in einem beschränkten Bereich der Photonenenergie $0.5 \text{ eV} < h \cdot \nu < 6.0 \text{ eV}$ messen. Wir müssen deshalb Annahmen über das Verhalten der relativen Reflektivitäten im nicht ausmeßbaren Frequenzbereich machen. Deshalb wird man bei Benutzung von Kramers-Kronig-Relationen immer Ergebnisse erhalten , die zu einem gewissen Grad spekulativer Natur sind

11. Literaturverzeichnis.

- 1: Plieth, W.J.
Chem. Ing. Techn. 44, 221 (1972)
- 2: McIntyre, J.D.E.
Specular Reflection Spectroscopy of the Electrode-Solution Interphase
aus:
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (9)
Wiley and Sons (1973)
- 3: Born, M.; Wolf, E.
Principles of Optics
Pergamon Press (1970)
Seite 31
- 4: Barret, M.A.; Parsons, R.
Disc. Farad. Soc. 4, 72 (1970)
- 5: Cahan, B.D.; Horkan, J.; Yeager, E.
Surface Sci. 37, 559 (1973)
- 6: Gorn, F.
Optik 35, 536 (1972)
- 7: Kim, S.H.; Paik, W.K.; Bockris, J.O'M.
Surf. Sci. 33, 617 (1972)
- 8: Visscher, W.
Optik 26, 402 (1967)
- 9: Paik, W.-K.; Bockris, J.O'M.
Surf. Sci. 28, 61 (1971)
- 10: Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N.; Rao, B.
J. electrochem. Soc. 113, 1133 (1966)
- 11: Reddy, A.K.N.; Genshaw, M.; Bockris, J.O'M.
J. Chem. Phys. 48, 671 (1968)
- 12: Krüger, J.
Application of Ellipsometry to Electrochemistry
aus:
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (9)
Wiley and Sons (1973)
- 13: Müller, R.N.
Principles of Ellipsometry
aus:
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (9)
Wiley and Sons (1973)

- 14: Heavens, O.S.
Physics of Thin Films
Measurement of Optical Constants of Thin Films
Academic Press (1964)
- 15: McIntyre, J.D.E.; Aspnes, D.E.
Surf. Sci. 24, 417 (1971)
- 16: Plieth, W.J.
Ber. Bunsenges. 77, 871 (1973)
- 17: Toll, J.S.
Phys. Rev. 104, 1760 (1956)
- 18: Landau, I.D.; Lifschitz, E.M.
Theoretische Physik, Band 8
Elektrodynamik der Kontinua
Akademie Verlag (1967)
Seite 302 ff
- 19: Titchmarsh, E.C.
Theory of Fourier Integrals
Clarendon Press (1948)
Seite 119 ff
- 20: Holbrook, J.G.
Laplace Transformationen
Vieweg Verlag (1971)
Seite 23 ff
- 21: Tutschke, W.
Grundlagen der Funktionentheorie
Vieweg Verlag (1961)
Seite 104 ff
- 22: Cardona, M.
Optical Properties of Solids
Plenum Press (1969)
Seite 137
- 23: Emeis, C.A.; Oosterhoff, L.J.; Vries, G.
Proc. Roy. Soc. A297, 54 (1967)
- 24: Haas, J.; Schmidt, H.L.
Mathematisches Wörterbuch, Band 1
Akademie Verlag (1961)
Seite 773 ff
- 25: MacDonald, J.R.; Brachnan, M.K.
Rev. Mod. Phys. 28, 393 (1956)
- 26: Abelès, F.
Optical Properties of Solids
North-Holland Publishing Co. (1972)
Seite 557
- 27: Reddy, A.K.N.; Genshaw, M.; Bockris, J.O'M.
J. electroanal. Chem. 8, 406 (1964)

- 28: Genshaw, M.A; Rockris, J.O'M.
J.Chem.Phys. 51, 3149 (1969)
- 29: Greef, R.
J.Chem.Phys. 51, 3148 (1969)
- 30: Vetter, K.J.
Elektrochemische Kinetik
Springer Verlag (1961)
- 31: Hoare, P.J.
The Electrochemistry of Oxygen
Interscience (1968)
- 32: Ord, J.L; Ho, F.C.
J.Electrochem.Soc. 118, 46 (1971)
- 33: Angerstein-Kozslowska, H; Conway, B.E; Sharp, W.B.A.
J.electroanal.Chem. 43, 9 (1973)
- 34: McIntyre, J.D.E; Kolb, D.M.
Symp.Farad.Soc. 4, 99 (1970)
- 35: Schuldiner, S; Warner, T.B.
J.electrochem.Soc. 112, 212 (1965)
- 36: Vetter, K.J; Berndt, D.
Z.Elektrochem. 62, 378 (1958)
- 37: Vetter, K.J; Schultze, J.W.
J.Electroanal.Chem. 34, 141 (1972)
- 38: Schultze, J.W; Vetter, K.J.
Ber.Bunsenges. 75, 470 (1971)
- 39: Koch, D.F.A.
Nature 202, 387 (1964)
- 40: Koch, D.F.A; Scaife, D.E.
J.Electrochem.Soc. 113, 302 (1966)
- 41: Schultze, J.W.
Z.Phys.Chem.NF 73, 29 (1970)
- 42: Bewick, A; Tuxford, A.M.
Symp.Farad.Soc. 4, 114 (1970)
- 43: Visscher, W; Blijlevens, M.
J.electroanal.Chem. 47, 363 (1973)
- 44: Biegler, T; Woods, R.
J.electroanal.Chem 20, 73 (1970)
- 45: Barret, M.A; Parsons, R.
J.electroanal.Chem. 42, App.1 (1973)
- 46: Cathro, K.J; Koch, D.F.A.
J.electrochem.Soc. 111, 1416 (1964)

- 47: Bockris, J.O'M; Reddy, A.K.N; Rao, B.
J.electrochem.Soc. 113, 1113 (1966)
- 48: Reddy, A.K.N; Devanathan, M.A.V; Bockris, J.O'M.
J.electroanal.Chem. 6, 61 (1963)
- 49: Bockris, J.O'M; Devanathan, A.V; Reddy, A.K.N.
Proc.Roy.Soc. 279, 327 (1964)
- 50: Parsons, R; Visscher, W.
J.electroanal.Chem. 36, 329 (1972)
- 51: Vetter, K.J; Schultze, J.W.
J.electroanal.Chem. 34, 132 (1972)
- 52: Chiu, Y-C; Genshaw, M.A.
J.Phys.Chem. 73, 3571 (1969)
- 53: Adzic, R; Yeager, E; Cahan, B.D.
J.electrochem.Soc. 121, 474 (1974)
- 54: Gerlach, R.L; Rhodin, T.N.
Surf.Sci. 17, 32 (1969)
- 55: Plummer, E.W; Young, R.D.
Phys.Rev. B1, 2088 (1970)
- 56: Conway, B.E; Gottesfeld, S.
Faraday I, 69, 1090 (1973)
- 57: Buckman, A.B; Bashara, N.M.
Phys.Rev. 174, 719 (1968)
- 58: Buckman, A.B; Bashara, N.B.
J.Opt.Soc.Am. 58, 700 (1968)
- 59: Buckman, A.B.
Surf.Sci. 16, 193 (1969)
- 60: Feinleib, J.
Phys.Rev.Letters 16, 1200 (1969)
- 61: Probst, A; Hansen, W.N.
Phys.Rev. 160, 600 (1967)
- 62: Hansen, W.N; Probst, A.
Phys.Rev. 174, 500 (1969)
- 63: Hansen, W.N.
Surf.Sci. 16, 206 (1969)
- 64: Anderson, W.J; Hansen, W.N.
J.electroanal.Chem. 47, 229 (1973)
- 65: McIntyre, J.D.E; Aspnes, D.E.
Bull.Amer.Phys.Soc. 15, 366 (1970)

- 66: McIntyre, J.D.E
Surf.Sci. 37, 658 (1973)
- 67: McIntyre, J.D.E; Peck, W.F.
Disc.Farad.Soc. 7, (1973)
- 68: Cahan, B.D; Horkans, J; Yeager, E.
Phys.Rev.Letters 16, 1200 (1969)
- 69: Stedman, M.
Chem.Phys.Letters 2, 457 (1968)
- 70: Stedman, M.
Symp.Farad.Soc. 4, 64 (1970)
- 71: Chiu, P.C; Genshaw, M.A.
J.Phys.Chem. 72, 4325 (1968)
- 72: Paik, W; Genshaw, M.A; Bockris, J.O'M.
J.Phys.Chem. 74, 4266 (1970)
- 73: Paik, W; Bockris, J.O'M.
Surf.Sci. 27, 191 (1971)
- 74: Balaschowa, N.A; Karasinow, W.E.
Elektrochimia 1, 512 (1965)
- 75: Balaschowa, N.A; Karasinow, W.E.
Z.Phys.Chem. 226, 167 (1964)
- 76: Takamura, T; Takamura, K; Yeager, E.
J.electroanal.Chem. 29, 279 (1971)
- 77: Takamura, T; Takamura, K.
J.electroanal.Chem. 39, 478 (1972)
- 78: Schultze, W.J.
Electrochimica Acta 17, 451 (1972)
- 79: Kolb, D.M.
Private Mitteilung
- 80: Weaver, M.J.
J.electroanal.Chem. 54, 231 (1 74)
- 81: Ord, J.L.
J.electrochem.Soc. 113, 213 (1966)
- 82: Ord, J.L; de Smet, D.J.
J.electrochem.Soc. 116, 762 (1969)
- 83: Kolb, D.M; McIntyre, J.D.E.
Surf.Sci. 28, 321 (1971)
- 84: Stern, F.
Solid State Physics 15, 331 (1963)

- 85: Schmidt, E.
Scripta Fac. Sci. Nat. VJEP Brunensis, Physica I 2, 27 (1972)
- 86: Hansen, W. N.
Internal Reflection Spectroscopy in Electrochemistry
aus:
Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering (9)
Wiley and Sons (1973)
- 87: Meyer zur Capellen, W.
Integraltafeln
Springer Verlag (1950)
Integralnummer 1.1.3.
- 88: Van Kampen, N. G.
Phys. Rev. 91, 1267 (1953)
- 89: Van Kampen, N. G.
Phys. Rev. 89, 1072 (1953)
- 90: Clifford, A. A.; Duckels, M. I.; Walker, B.
Faraday I 68, 407 (1972)
- 91: Plaskett, J. S.; Schatz, P. N.
J. Chem. Phys. 38, 612 (1963)
- 92: Plieth, W. J.; Naegele, K.
Ber. Bunsenges. im Druck
- 93: Schultze, W. J.
Ber. Bunsenges. 73, 483 (1969)
- 94: Winterbottom, A. B.
Trans. Farad. Soc. 42, 487 (1946)
- 95: Leberknight, C. E.; Lustmann, B.
J. Opt. Soc. Am. 29, 59 (1939)
- 96: Drude, P.
Wiedemanns Ann. 36, 532 (1889)

12. Anhang.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für physikalische Chemie und Quantenchemie der Freien Universität Berlin durchgeführt. Mein aufrichtiger Dank gilt meinem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. W. J. Plieth für sein stetes Interesse am Fortschritt dieser Arbeit und seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Frau Eyyuboglu und Frau Steinki danke ich sehr für die Anfertigung der Abbildungen.

Verwendete Symbole und Abkürzungen.

$\hat{\epsilon}$	: Dielektrizitätskonstante
ϵ'	: Realteil der Dielektrizitätskonstanten
ϵ''	: Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten
$\hat{r}$	: Fresnelscher Reflektivitätskoeffizient
$\hat{t}$	: Fresnelscher Transmissionskoeffizient
$\hat{n}$	: Brechungskoeffizient, optische Konstante
n	: Brechungsindex
k	: Absorptionskoeffizient
$\hat{\omega}$	: Komplexe Frequenz
ω', ω, χ	: Reale Frequenz
ω''	: Imaginäre Frequenz
$\hat{B}$	: Blascke Produkt
$\hat{\Gamma}, \hat{F}, \hat{G}, \hat{K}$	: Kausaltransformierte Größen
'	: Realteil einer komplexen Größe
"	: Imaginärteil einer komplexen Größe
^	: Komplexe Größe
$\rightarrow$	: gegen
*	: Konjugiert komplexe Größe
i	: Imaginäre Einheit
$\int$	: Integral
$\oint$	: Cauchy-Integral
LAP	: Operator, der die Laplace-Transformation durchführt
IM	: Imaginärteil
RE	: Realteil
$\Rightarrow$	: daraus folgt

$\approx$	: ungefähr
α	: Winkel
$\hat{=}$	: entspricht
$\equiv$	: äquivalent

$\hat{H}$	: Magnetische Feldstärke
$\hat{E}$	: Elektrische Feldstärke
$\hat{B}$	: Magnetische Induktion
$\hat{D}$	: Dielektrische Verschiebung

Indices

$\parallel$	: parallel polarisiert
$\perp$	: senkrecht polarisiert
e	: einfallender Lichtstrahl
r	: reflektierter Lichtstrahl
nat	: Natürlich polarisiertes Licht
1	: Elektrolyt
2	: Zwischenschicht
3	: Metallsubstrat
o	: Bezugspunkt, z.B. E_o
l	: flüssig (liquid)
a,ox	: anodisch
c	: kathodisch
WP	: Wendepunkt
opt	: optisch
coul	: coulometrisch

ψ	: Azimuth(ellipsometrischer Parameter)
Δ	: Phasendifferenz(ellipsometrischer Parameter)
ϕ	: Phase
R	: Reflektivität
I	: Intensität
λ	: Wellenlänge
$h \cdot \nu$	: Photonenenergie
E	: Potential
T	: Antwortfunktion
t, t'	: Zeit
(NHE)	: Normalwasserstoffelektrode
i_+	: positive Teilstromdichte
Q	: Ladung
d	: Schichtdicke
θ	: Bedeckungsgrad
{ }	: Gleichung
()	: Literaturzitat

Veröffentlichungen.

Reflexionsspektroskopische Untersuchungen des
elektrochemischen Verhaltens von Methylenblau
mit einer Mehrfachreflexionszelle.

W.J.Plieth;K.Naegele

Electrochim.Acta im Druck

Kramers-Kronig analysis for the determination
of the optical constants of thin surface films.

I: Theory

W.J.Plieth;K.Naegele

Surf.Sci. zur Veröffentlichung eingereicht

Kramers-Kronig analysis for the determination
of the optical constants of thin surface films.

II:Application to platinum oxide films

K.Naegele;W.J.Plieth

Surf.Sci. zur Veröffentlichung eingereicht

Lebenslauf.

Am 24.10.1945 wurde ich als erster Sohn des Angestellten Hans NAEGELE und seiner Frau Helene, geb. BOTTKE in Großballhausen, Thüringen geboren.

Ab 1952 besuchte ich nacheinander die Ludwig-Cauer-Schule (Grundschule), die Max-Liebermann-Schule (Mittelschule) und die Herder-Schule (Gymnasium) in Berlin. Meine Reifeprüfung legte ich 1965 an der Herder-Schule ab. Danach begann ich mein Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Im Frühjahr 1970 legte ich meine mündliche Hauptdiplomprüfung im Fach Chemie an der FU Berlin ab und begann anschließend in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W.J. Plieth eine Diplomarbeit. Ab Frühjahr 1971 begann ich mit der vorliegenden Dissertation.

Mein Studium wurde durch Stipendien nach dem Honnefer-Modell und durch die Studienstiftung des deutschen Volkes finanziert.

Seit 1970 bin ich nacheinander als Tutor, Teilzeitassistent und wissenschaftlicher Assistent tätig gewesen. Letztere Tätigkeit übe ich zur Zeit noch aus.

Während der Jahre 1969-74 war ich studentische Vertreter in der Ausbildungskommission, Vertreter der wissenschaftlichen Assistenten im Direktorium des Instituts sowie in anderen Selbstverwaltungsgremien des Fachbereichs Chemie der FU Berlin tätig.

